Energielieferung und Leistung arbeitender Salpetersäure-Elektroden

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

OSWALD WYSS

aus Zug und Küsnacht (Zürich)

1932 — Buchdruckerei «Gutenberg», Lachen — Verlag

Energielieferung und Leistung arbeitender Salpetersäure-Elektroden

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

OSWALD WYSS

aus Zug und Küsnacht (Zürich)

1932 — Buchdruckerei «Gutenberg», Lachen — Verlag

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Schmid und Dr. A. L. Bernoulli.

Basel, den 27. Februar 1931.

Prof. Dr. W. Matthies.
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0151

Uebersicht

A. Theoretischer Teil.

1. Orientierung.
2. Problemstellung.
3. Theoretische Behandlung des Problems:
   a) Die Leistung.
   b) Energielieferung.

B. Experimenteller Teil.

1. Methodisches.
2. Leistungsmessungen:
   a) Elektrodenmaterial.
   b) Einfluß der Stromdichte.
   c) Einfluß der Konzentration.
   d) Temparaturabhängigkeit.
   e) Aenderung der Leistung mit der Zeit.
   f) Einfluß von Fremdionen.
3. Energielieferung:
   a) Apparatur.
   b) Analysengang.
   c) die Messungen.
4. Stromausbeuten an der Diffusionsanode.

C. Diskussion der Ergebnisse.

D. Zusammenfassung.

A. Theoretischer Teil

1. Orientierung.

Die Salpetersäure ist einer der wirksamsten anodischen Depolarisatoren. Ihre Verwendung in Primärelementen geht auf Grove zurück.

Das Groveelement (1840):

$$\begin{matrix}\text{Zn}\\\text{Hg}\end{matrix} \;/\; \text{verd. } H_2SO_4 \;/\; HNO_3 \;/\; \text{Pt}$$

wird 1842 durch Bunsen abgeändert in

$$\begin{matrix}\text{Zn}\\\text{Hg}\end{matrix} \;/\; \text{verd. } H_2SO_4 \;/\; HNO_3 \;/\; \begin{matrix}\text{Kohle oder}\\\text{Graphit}\end{matrix}$$

Batterien von Bunsenelementen waren lange Zeit eine der wichtigsten Stromquellen. Während der 2. Hälfte des letzten Jahrhunderts wurden allgemein große Hoffnungen auf die Entwicklung der Primärelemente gesetzt und an dieser so intensiv gearbeitet, daß im Laufe einer relativ kurzen Zeitspanne die größte Zahl der überhaupt möglichen, elektrochemischen Kombinationen ausgesprochen oder erprobt wurde. Den Hauptreiz zu diesen Untersuchungen bildete die Aussicht, in den Primärelementen die gebundene Energie mit einem viel höheren Nutzeffekt in Arbeit umzuwandeln, als dies bei den durch das Carnotsche Prinzip festgelegten Vorgängen der Wärmekraftmaschinen möglich ist.

Die Entwicklung der hydroelektrischen Krafterzeugung und der Elektrotechnik verdrängte die Konstruktion von Starkstrom-Primärbatterien ganz aus dem Bereich der praktischen Anwendung. Eine Ausnahme bildet u. U. das Brennstoffelement.

Dieser Rückschritt in der technischen Bewertung der Primärelemente erklärt, warum den Vorgängen an *arbeitenden* Elektroden ein vermindertes Interesse geschenkt wurde. Die meisten Untersuchungen bezogen sich in Zukunft auf Ruhepotentialmessungen und den Chemismus der Vorgänge. Das Ziel war die Untersuchung der theoretisch äußerst wichtigen, gegenseitigen Umwandlung von che-

mischer in elektrische Energie, der Beweis der Thomson-Helmholtzschen Formel und die neue, experimentelle Bestätigung des zweiten Hauptsatzes.

Aus den erwähnten Gründen sind die Prozesse an arbeitenden Elektroden erst unvollständig, die sehr interessante Frage der Stromlieferung durch einen mehrstufigen Vorgang nie, zusammenfassend bearbeitet worden. Ein solcher liegt bei der Salpetersäuredepolarisation vor; — trotz der im letzten Jahrhundert sehr verbreiteten Anwendung der Groveelemente ist uns aber keine vollständige Untersuchung arbeitender Salpetersäureelektroden bekannt geworden. Teilfragen wurden eingehend behandelt.

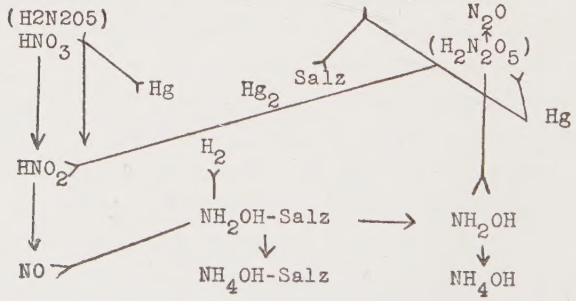
Wir überblicken im folgenden Abschnitt die bereits vorliegenden Publikationen:

Der Depolarisationsvorgang ist zu untersuchen hinsichtlich:

1) der auftretenden Reduktionsstufen,
2) der Reaktionsgeschwindigkeiten (kinetische Untersuchungen),
3) der Potentialverhältnisse. Anschließend an diese ergeben sich die Bestimmung der Energielieferung und des Nutzeffektes (energetische Untersuchungen).

1) die Reduktionsstufen: Eine zusammenfassende quantitative Behandlung liegt bis heute nicht vor. —

— Sihvonen (Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Serie A 24. (1925) September) stellt das folgende, qualitative Reduktionsschema auf, dessen Produkte mit steigender Stromdichte und steigendem Potential an der Kathode auftreten:



Dieses Schema wurde auf Grund der Salpetersäureelektrolyse an Pt-, Cu-, Hg-kathoden mit Schwefel- oder Phosphorsäurezusatz erhalten. Das Kathodenmaterial beeinflußt die Reduktion. Diese

Feststellung wurde in Bezug auf Platinelektroden und ihre Vorbehandlung bereits von Schönbein (Pogg. Ann. (1839)) gemacht.

Bancroft (Journ. Phys. Chem. 28. 475—493) gibt als direkte Reduktionsprodukte der Salpetersäure mit Metallen HNO_2, $H_2N_2O_2$, NH_2OH, NH_3 an, während NO_2, NO, N_2O, N_2 nur als Zwischenprodukte auftreten sollen. Weitere Arbeiten verfolgten gewöhnlich die Lösung einer Spezialfrage, die Gewinnung eines speziellen Reduktionsproduktes in möglichst großer Ausbeute:

Tafel (Z.f. anorg. Ch. 31. S. 289) erhält bei Salpetersäurereduktion in 50% Schwefelsäure bei 0,24 Amp. / dm^2 folgende Hydroxylaminausbeuten:

		NH_2OH	NH_3
an Pt,	rauh	26,8%	57,6%
	amalg.	69,1	19,9
an Cu	blank	11,5	76,8
	schwammig	1,5	93,8
an Zn,	blank	45,8	38,3

Zechlin (Diss. Gießen, 1899) untersucht die Hydroxylaminbildung bei der Reduktion von salpetriger Säure bei 2 Amp/dm^2, mit der höchsten Ausbeute von 71% an Zn-blech und bis 13% $H_2N_2O_2$ an Hg.

Ihle (Z. f. Phys. Chem. 19. 572—576) prüft die Abhängigkeit der Ammoniakbildung an verschiedenen Kathoden mit steigender Stromdichte: an glatten Pt-kathoden entsteht Ammoniak noch in

12,67% HNO_3 bei 0,0016 Amp/dm^2
17,85% 0,016 Amp/dm^2
85 % 8,6 Amp/dm^2,

während bei rauhen Cu-kathoden in verd. Salpetersäure raschere Reduktion zu Ammoniak eintritt. Ihle (Z. f. El. Ch. (1895), S. 174) weist an Hand anderer Untersuchungen nach, daß bei Konzentrationen unter 30—35% HNO_3 das Groveelement als Smee-Element arbeitet. Das heißt: in dieser Konzentration reicht die Oxydationskraft der Salpetersäure zur Depolarisation nicht mehr aus. Wasserstoff wird entwickelt.

2) kinetische Untersuchungen: auf Grund der angeführten Arbeiten kann der Depolarisationsvorgang nach folgenden Gleichungen verlaufen:

a) $HNO_3 + H^{\cdot} = H_2O + NO_2$

b) $HNO_3 + 2\,H^{\cdot} = 1{,}5\,H_2O + 0{,}5\,N_2O_3$

c) $HNO_3 + 3\,H^{\cdot} = 2\,H_2O + NO$

$HNO_3 + 2\,H^{\cdot} = 1{,}5\,H_2O + 0{,}5\,NO + 0{,}5\,NO_2$

entspricht: b) $N_2O_3 = NO + NO_2$

d) $HNO_3 + 4\,H^{\cdot} = 2{,}5\,H_2O + 0{,}5\,N_2O$

e) $HNO_3 + 5\,H^{\cdot} = 3\,H_2O + 0{,}5\,N_2$

f) $HNO_3 + 6\,H^{\cdot} = 2\,H_2O + NH_2OH$

g) $HNO_3 + 9\,H^{\cdot} = 3\,H_2O + NH_4$

Mehrere dieser Vorgänge können nebeneinander auftreten. Die Kinetik der Depolarisation ist bekannt, wenn diejenige der Einzelreaktionen, ihre Beziehungen zueinander und die katalytischen Einflüsse bekannt sind. Die Vielstufigkeit der Reduktion begründet die Schwierigkeit, sämtliche Faktoren rechnerisch zu erfassen, die die Reaktionsgeschwindigkeit des Gesamtablaufs bei verschiedenen Bedingungen bestimmen. Folgende Arbeiten haben einzelne Fragen des Depolarisationsvorganges untersucht:

Ihle (Z. f. phys. Chm. 19. S. 577) weist den katalytischen Einfluß der salpetrigen Säure auf die Reduktion der Salpetersäure nach. Sie wirkt zwar etwas potentialerniedrigend, aber stark beschleunigend. Die Depolarisationsgeschwindigkeit ganz reiner Salpetersäure ist gering. Bancroft (Journ. Phys. Chem. 28. S. 973.) sagt sogar, Salpetersäure habe keine primäre Oxydationswirkung und depolarisiere deshalb nicht. — Die hinsichtlich ihrer Kinetik bestuntersuchte Salpetersäurereaktion ist das Gleichgewicht: $3\,HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2\,NO + H_2O$, das von Abel und seinen Mitarbeitern aufgeklärt wurde. (Ueber die Kinetik der salpetrigen Säure: Z. f. phys. Ch. Bd. 132. S. 55 ff. I und II / Bd. 134. S. 279 ff. III / Bd. 136. S. 135. IV / S. 419. V / S. 430. VI / Bd. — 1930 A. 147. S. 69. VII.) Die vollständige Gleichung für die Bildung, resp. Zersetzung der salpetrigen Säure lautet:

$$+\frac{-\,d\,(HNO_2)}{dt} = -\frac{+\,[HNO_2]^4\,-}{p^2_{NO}\,+}\; k_2 \cdot [HNO_2]\;.\;[H^{\cdot}]\;.\;[NO_3^{\cdot}]$$

Daraus folgt, daß die Geschwindigkeit der Salpetrigsäurezersetzung bei Ausschluß der Gegenreaktion proportional der vierten

Potenz an undissozierter Säure und umgekehrt proportional der zweiten Potenz der Stickoxydkonzentration, resp. dem Quadrat des Stickoxydpartialdruckes über der Lösung ist — folgt weiter, daß die Geschwindigkeit der Salpetrigsäurebildung bei Ausschaltung der Gegenreaktion proportional der H'-, der NO'_3 - und der HNO_2 - Konzentration ist. Die für die Salpetrigsäurebildung geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion ist die Stickstofftetroxydbildung aus Salpetersäure und salpetriger Säure, nach der Formel:

$$H^{\cdot} + NO'_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2O_4 + H_2O$$
$$N_2O_4 + 2\,NO + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,HNO_2,$$

Die Salpetrigsäurezersetzung entspricht in diesem Gleichgewicht einem Selbstzerfall im Sinne der Lutherschen Regel: Uebergang einer mittlern in die höhere und die tiefere Wertigkeitsstufe. Es liegt nahe, daß der durch Ihle nachgewiesene katalytische Einfluß der salpetrigen Säure bei der Oxydation des Wasserstoffs analogen Bedingungen folgt. — Die Gleichgewichtsmessungen von Lewis und Edgar (Journ. Amer. Chem. Soc. 33. S. 1. (1906)) an obigem Gleichgewicht sind durch die Messungen Abels ergänzt und überholt. — Moore (Journ. Amer. Chem. Soc. 35. S. 334) prüfte den Einfluß der Chlorionen auf das Gleichgewicht $3\,HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2\,NO + H_2O$, er konnte keinen Einfluß feststellen. — Bis hierher bezogen sich die Betrachtungen der Kinetik nur auf den rein chemischen Ablauf der Reaktionen. Wir ergänzen sie vom Standpunkt der Stromlieferung aus.

Die maximale Stromdichte ist bestimmt durch den am langsamsten verlaufenden Vorgang (Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 1923. Kap. 8. 11.). Die maximale Stromdichte ist somit ein Maß für die relative Reaktionsgeschwindigkeit. Die Arbeiten von Schmid und Baillod (Diss. Basel 1927. La pile à anode diffusive) und von Schmid und Vögele (Diss. Basel 1930. Die Halogenelektrode) haben eingehender auf diese Zusammenhänge hingewiesen und Methoden zur Messung dieser relativen Reaktionsgeschwindigkeit ausgearbeitet. Baillod hat bei Vergleichsmessungen mit den verschiedensten Oxydationsmitteln die größten maximalen Leistungen für konz. Salpetersäure nachgewiesen. Wir kommen später noch einmal eingehender auf diese Zusammenhänge von Reaktionsgeschwindigkeit, maximaler Stromdichte und Leistung zu sprechen. Hier sei nur eine möglichst übersichtliche Zusammenstellung des vorliegenden Materials gegeben.

3) die energetischen Verhältnisse: Die Umwandlung chemischer in elektrische Energie vollzieht sich nach der Gleichung von Thomson-Helmholtz:

$$U = A - T. \frac{dA}{dT} \qquad \text{oder } U = A - \frac{de}{dT}$$

wenn U die Abnahme der Gesamtenergie des chemischen Prozesses bedeutet und $-T. \frac{dA}{dT}$ der abgegebenen Wärmemenge entspricht. Die vom System gelieferte, äußere Arbeit A ist für den elektrischen Prozeß charakterisiert durch

$$A = E. i. n. t,$$

oder pro Gramm-Aequivalent berechnet, wodurch nach Faraday i. t = 96540 Coulomb = 1 F:

$$A = E. n. F.$$

Auf Grund thermodynamischer Ueberlegungen läßt sich die Arbeit auch berechnen, wenn die Gleichgewichtskonstante des Vorganges bekannt ist, nach

$$A = R. T. \ln k \text{ (bei } T^0\text{) in cal.}$$

Ist also die Gleichgewichtskonstante bei einer bestimmten Temperatur bekannt, so berechnet sich mit obigen Beziehungen das Gleichgewichtspotential für die entsprechende Temperatur. Die in Kalorien gemessene Arbeit wird durch n. F dividiert und mit dem Koeffizienten des elektrischen Wärmeäquivalents 4.186 muliplizíert

$$E = \frac{R. T. \ln k}{n. F} . 4{,}186 \text{ (bei } T^0\text{) Volt.}$$

Auf Grund von Messungen von Moore (Journ. Amer. Chem. Soc. 35. (1913) S. 333) und von Edgar und Lewis (Journ. Amer. Chem. Soc. 33. (1911) S. 293) sowie mit Hilfe der in der Literatur vorhandenen Daten hat Pick (Z. f. El. Ch. Bd. 26. (1920) S. 182 ff.) die Normalpotentiale von Stickstoffverbindungen in saurer und alkalischer Lösung berechnet. Die Tabelle I gibt die uns hier interessierenden Werte in saurer Lösung wieder, wie sie in der Veröffentlichung der Bunsengesellschaft 1929: Carl Drucker. Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässrigen Elektrolyten, zusammengestellt sind. Die eingeklammerten Werte sind nur berechnet, sie haben noch keine experimentelle Bestätigung erfahren. Die letzte Kolonne ist von uns beigefügt worden. Sie gibt die pro

Mol lieferbare Energie jedes Vorganges wieder, erhalten durch Multiplikation der berechneten Gleichgewichtspotentiale mit F und n (der entsprechenden Wertigkeit).

Tabelle 1.

1 F = 96540 C.

NORMALPOTENTIALE FÜR STICKSTOFFREAKTIONEN.

niedere Oxydat.stufe	+ nF n	höhere Oxyd.stufe	Normalpot.	A=n. F. e.
N2gasf. + H2O	2	N2Og. + 2H·	(+ 1,70)	3,4. F
N2g. + 2H2O	4	2NOg. + 4 H·	(+ 1,67)	6,67 F
N2g. + 4H2O	6	2HNO2 + 6 H·	(+ 1,44)	8,6. F
N2g. + 4 H2O	8	N2O4g. + 8H·	(+ 1,35)	10,8 F
N2g. + 6H2O	10	2 NO3' + 12H·	(+ 1,24)	12,4 F
2NH3gel. + H2	2	2 NH4·	— 0,55	-1,1 F
2 NH4g. + H2O	8	N2O g.+ 10 H·	(+ 0,63)	5,04 F
2 NH4	6	N2g. + 8 H·	(+ 0,28)	1,68 F
NH4' + H2O	5	NOg. + 6 H·	(+ 0,83)	4,15 F
NH4' + 2H2O	6	HNO2 + 7 H·	(+ 0,86)	5,16 F
NH4' + 2H2O	7	NO2g. + 8 H·	(+ 0,89)	7,92 F
NH4' + 3H2O	8	NO3' + 10 H·	(+ 0,87)	6,96 F
NH4' + 4H2O	14	N2O4g.+ 16 H·	(+ 0,89)	12,48 F
N2Og. + 5H2O	8	2NO3' + 10 H·	(+ 1,11)	8,88 F
NOg. + H2O	1	HNO2 + H·	(+ 0,98)	0,98 F
NOg. + H2O	2	NO2g. + 2H·	(+ 1,04)	2,08 F
NOg. + 2 OH'	1	NO2' + H20	— 0,47	- 0,47 F
NO g. + 2 H2O	3	NO3' + 4H·	+ 0,95	2.85 F
2NOg. + 2H2O	4	N2O4g. + 4 H·	(+ 1,03)	4,12 F
NOg. + 4 OH'	3	NO3' + 2 H20	— 0,15	- 0,45 F
NO2g. + H2O	1	NO3' + 2 H·	(+ 0,77)	0,77 F
N2O4g. + 2 H2O	2	2 NO3' + 4 H·	(+ 0,79)	1,58 F
HNO2	1	NO2 g. + H·	(+ 1,10)	1,1 F
2 HNO2	2	N2O4 + 2H·	(+ 1,07)	2,14 F
HNO2 + H2O	2	NO3' + 3 H·	+ 0,94	1,88 F
NO2' + 2 OH'	2	NO3' + H2O	+ 0,01	0,02 F
2 NO2'	1	NO3' + NO	+ 0,49	0,49 F

2. Problemstellung.

Das Ziel der Arbeit war die eingehende Erforschung der anodischen Stromerzeugung arbeitender Salpetersäureelektroden.

Anlaß zur Arbeit war die große Wirksamkeit der Salpetersäure, ihre infolgedessen sehr vorteilhafte Anwendung beim Bau von Primärelementen. Dieser wurde in einer Reihe von Arbeiten durch A. Schmid und seine Mitarbeiter studiert. Die vorliegende Arbeit gehört in den Rahmen dieser Untersuchungsreihen.

Die Zusammenfassung der im vorigen Abschnitt behandelten Arbeiten ergibt: eine qualitative Kenntnis der Reduktionsstufen der Salpetersäure bei der Depolarisation, den katalytischen Einfluß von salpetriger Säure, einige kinetische Ergebnisse, die theoretisch lieferbare Arbeit jeder Reduktionsstufe auf Grund der Gleichgewichtspotentiale.

Diese Ergebnisse genügen zur Charakteristik der anodischen Stromlieferung nicht.

Wir stellen uns deshalb folgende Aufgabe:

1.) Untersuchung der anodischen Leistung,
ihrer Abhängigkeit von Stromdichte, Depolarisatorkonzentration, Anodenmaterial, Temperatur, Reduktionsprodukten, Fremdionen.

2.) Bestimmung der pro Mol gelieferten Arbeit und daraus Berechnung von Stromausbeute und Nutzeffekt.

THEORETISCHE BEHANDLUNG DER AUFGABE.

Prinzipiell standen uns zwei Wege zur Untersuchung offen: einmal die getrennte Untersuchung jeder einzelnen Reduktionsstufe, zum andern die direkte Verfolgung des Gesamtablaufs der Depolarisation. Die unübersichtliche Ueberlagerung der verschiedenen Reaktionen bei verschiedenen Stromdichten entschied von vornherein für das zweite Verfahren.

Die Leistung: $\frac{A}{t}$ = E.i. ist der Ausdruck für die Leistung. Stellen wir sie dar als Funktion der Stromdichte, indem Stromstärke pro Flächeneinheit (Amp./dm^2) als Abszisse, die Leistung pro Flächeneinheit als Ordinate aufgetragen wird, so finden wir vier uns speziell interessierende Kurvenpunkte, die wir als **CHARAKTERISTIKA der Leistungskurve** bezeichnen wollen:

1.) $i = o$. Dann ist E gleich dem Gleichgewichtspotential, wir haben einen reversiblen Vorgang vor uns. E entspricht seinem Maximalwert. Allgemein ist dieser Fall der Ruhepotentialverhältnisse sehr eingehend untersucht, da er ein klassisches Beispiel der reversiblen Umwandlung elektrischer in chemische Energie darstellt, dessen theoretische Lösung durch die Helmholtz-Thomsonsche Gleichung möglich wurde. An unserem Beispiel der Salpetersäuredepolarisation sind, wie aus der Tabelle von Pick ersichtlich, nur wenige Werte experimentell bestätigt, die tiefern Reduktionsstufen treten erst bei höheren Stromdichten auf: ihre Ruhepotentiale können daher nicht bestimmt werden, wenn man von der Salpetersäure ausgehen will.

2.) $E = o$. Dieser Zustand entspricht dem wattlosen Strom; fällt die Kurve nach diesem Punkt unter die Abszisse, so vollzieht sich die anodische Reduktion auf Kosten der kathodischen Energielieferung. Dann wird also von der Anode keine Arbeit mehr geleistet, sondern im Gegenteil welche verbraucht.

Der Abfall des Potentials von seinem Gleichgewichtswert auf Null und auf negative Beträge mit zunehmender Belastung der Elektrode ist allgemein noch wenig untersucht worden. Eine sehr interessante Arbeit von Reichinstein (Z. f. El. Ch. 16. S. 916 ff. besonders S. 936) weist mit Hilfe oszillographischer Untersuchungen nach, daß die Ermüdungs- und Erholungserscheinungen an arbeitenden Metallelektroden nicht nur auf Polarisationsvorgänge zurückgeführt werden können, wie im allgemeinen angenommen wurde. Diese Beobachtung regt erneut an, den Vorgängen arbeitender Elektroden vermehrte Aufmerksamkeit zu schenken.

3.) $L = Maximum$. Der Fall des Leistungsmaximums ist in der bereits erwähnten Arbeit von Schmid und Baillod untersucht worden. Er hat beim Bau von Primärelementen ein besonderes Interesse. Man wird ihn immer so günstig wie möglich zu gestalten versuchen. Aus der von Baillod abgeleiteten, mathematischen Bedingung für das Kurvenmaximum ist das Potential, das dem Leistungsmaximum entspricht $e = \frac{E_r}{2}$ wenn E das Ruhepotential der Einzelelektrode, bezw. die E. M. K. eines Elementes ist.

4.) $i = max$. Die Steigerung der Stromstärke ist begrenzt durch die Reaktionsgeschwindigkeit des langsamsten Vorganges. Wird die dieser Reaktionsgeschwindigkeit entsprechende Stromdichte überschritten, so tritt chemische Polarisation ein. Ist, wie in unserem

Fall, der Reduktionsvorgang vielstufig, so ist anzunehmen, daß die chemische Polarisation in Bezug auf den ersten Vorgang gefolgt wird vom Auftreten einer nächsten Reduktionsstufe. Die Anwesenheit der zweiten Reduktionsstufe wäre somit eine Polarisationserscheinung in Bezug auf die erste, das Auftreten einer dritten in Bezug auf die zweite etc. Wir haben bereits festgestellt, daß die maximalen Stromdichten ein Maß für die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten sind. Demnach können wir mehrere, maximale Stromdichten ensprechend den verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten der sich folgenden, geschwindigkeitsbestimmenden, langsamsten Reaktionen erwarten. Wie weit sie trotz der Ueberlagerungen klar erkennbar sind, kann nur das Experiment entscheiden. — Diese chemische Polarisation kann überlagert werden von einer Konzentrationspolarisation, wenn die mechanische Nachlieferung des Oxydationsmittels der Geschwindigkeit der Stromentnahme nicht genügt. Die Eliminierung dieses störenden Einflusses ist Sache des experimentellen Teiles.

Ueber den Einfluß der äußeren Versuchsbedingungen auf diese Kurve ist zahlenmäßig wenig vorauszusagen. Zunehmende Konzentration und Temparatur werden die Leistung voraussichtlich steigern. Die Temperaturabhängigkeit des Ruhepotentials ist zwar bekannt, sie ist jedoch nicht ohne weiteres anwendbar auf das Arbeitspotential. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Leistung ist außerdem nicht nur diejenige des Potentials, sondern auch die der Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen, die auf jeden Fall positiv ist.

Die Fixierung des experimentellen ersten Teiles unserer Aufgabe folgt aus obigen Ueberlegungen also als:

1.) Verfolgung der Leistungskurve unter spezieller Berücksichtigung der Leistungscharakteristika.

2.) Veränderungen der Leistungskurve mit variierenden äußeren Versuchsbedingungen.

Die Arbeit: Die Bestimmung der pro Mol gelieferten Arbeit erfordert für unser Beispiel eine ausführlichere Behandlung, im Unterschied zu allen einstufigen Vorgängen, wie sie z. B. an den meisten Metall- oder Halogen-Elektroden auftreten.

Bei diesen erhält man: a) die pro Mol gelieferte Arbeit durch Messung der Strommenge, des Arbeitspotentials und Bruttobestimmung der umgesetzten Substanzmenge. b) den Nutzeffekt durch

das Verhältnis dieser Arbeit zum Produkt aus Ruhepotential mal Wertigkeit mal 96540 Coulomb.

Beim mehrstufigen Vorgang wird die tatsächlich gelieferte Energie in gleicher Weise bestimmt. Für die Berechnung des Nutzeffektes der Energielieferung und der Stromausbeute genügt die Bruttobestimmung der umgesetzten Substanz nicht. Die quantitative Erfassung sämtlicher Reduktionsprodukte ist nötig. Die pro Mol verbrauchte Salpetersäure theoretisch lieferbare Strommenge berechnet sich dann aus den verschiedenen Wertigkeitsstufen im Verhältnis der nachgewiesenen Reduktionsprodukte; die pro Mol verbrauchte Salpetersäure theoretisch lieferbare Energie berechnet sich aus diesen theoretischen Strommengen und den Ruhepotentialen der verschiedenen Reduktionsstufen, wieder im Verhältnis der analysierten Reduktionsprodukte. Sekundärreaktionen nach Beendigung der Stromlieferung ausgeschlossen, ist diese theoretische Energielieferungsberechnung aus den Endprodukten gemäß dem Satz von Heß gestattet, auch wenn, wie gerade in unserem Fall, der Mechanismus der Zwischenreaktionen noch nicht völlig geklärt ist.

Diese Ueberlegungen stellten uns vor die experimentelle Aufgabe, einen Analysengang für die Reduktionsprodukte der Salpetersäure auszuarbeiten.

Die Experimentelle Aufgabe des zweiten Teiles unserer Arbeit bestand also:

1.) in der Messung der gelieferten Arbeit,
2.) den Bezug dieser Arbeit auf das Mol verbrauchte Salpetersäure,
3.) in der quantitativen Bestimmung der Reduktionsprodukte,
4.) in der Berechnung von Stromausbeute und Nutzeffekt auf Grund der drei ersten Punkte.

B. Experimenteller Teil

1. Methodisches.

Wegleitend für die Aufstellung des experimentellen Verfahrens sind der Zwang zur Eliminierung störender Einflüsse, durch ihre Ausschaltung oder Analyse und entsprechende Berücksichtigung, — die Forderung nach Reproduzierbarkeit, und die Forderung nach möglichst engen Fehlergrenzen.

Die Konzentrationspolarisation war der wichtigste, auszuschaltende Einfluß. Bewegung des Elektrolyten verhindert ihn, wenn die Bewegung mehr oder gleich viel Depolarisationssubstanz nachliefert, als durch die Stromlieferung verbraucht wird.

Rühren, Vorbeiströmenlassen des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche, Diffundieren aus dem Inneren der Anode in die Zelle hinein sind die gebräuchlichsten Arten der Bewegung des Systems. Die Versuche Baillods mit der Schmidschen Diffusionsanode bewiesen die Aufhebung der Konzentrationspolarisation mit dieser Konstruktion. Wir begannen deshalb unsere ersten, orientierenden Versuche mit nebenstehend abgebildeter Apparatur.

Als Kathode diente ein amalgamierter Zinkzylinder (auf der Photographie weggelassen), als Anode ein von unten eingeführter, poröser Kohlestab (Siemens-Spezialkohle), deren unterer Teil paraffiniert und mit der Stromableitung versehen war. Die Depolarisatorsäure wurde unter dem variierbaren Druck einer Stickstoffbombe oder der Druckluftleitung aus der kalibrierten Bürette eingepreßt. Die Verbindung zwischen der Kohle und der Säurezuleitung wurde hergestellt durch einen sehr säure- und oxydationsmittelbeständigen Kunstharzzapfen, in die Kohle mit dem gleichen Kunstharz eingekittet, und eingeschliffen auf den Normalschliff der Säureleitung. Zur Vermeidung von Gummi bestanden auch alle anderen Verbindungen aus Normalschliffen. Als Elektrolyt diente 10% Natriumchloridlösung. Die Gase wurden in einer Bürette aufgefangen. Ueber das Resultat dieser Messungen wird in Kapitel 4 berichtet.

Fig. I.

Im Laufe der Versuche zeigten sich verschiedene Schwierigkeiten. Sie veranlaßten uns, zur Verwendung kompakter Anoden und Tondiaphragmen überzugehen.

1.) Der Depolarisator selbst, sowie seine Reduktionsprodukte gelangen im Laufe längerer Versuche durch Diffusion und die Rührwirkung des eintretenden Depolarisators auch an die Kathode. Dort können durch rein chemische Einwirkung des Zinks Reduktionsprodukte der Salpetersäure entstehen, diese stören das Resultat der Analyse. Dieser Uebelstand verlangte also die Einführung eines Diaphragmas. Mit der Einführung des Diaphragmas fällt aber einer der Hauptvorteile der Diffusionsanode weg: der geringe, innere Widerstand der Zelle.

2.) Die Diffusionsanode hat gegenüber der kompakten Anode eine vergrößerte Oberfläche, die sich in die sog. «äußere» und in die «innere» Oberfläche scheiden läßt, wobei wir unter der «äußern»

diejenige Grenzfläche des Elektrodenkörpers gegen den Elektrolytraum verstehen, die der Abwicklung des ersteren entspricht, — unter der «inneren» begreifen wie die Gesamtgrenzfläche zwischen der porösen Kohle und der durch sie hindurch diffundierenden Säure.

Die *aktive* Elektrodenoberfläche ist der Teil der Anodengrenzfläche, an der sich der Prozeß der Stromerzeugung abspielt. Die Stromdichte ist immer nur auf die Einheit der aktiven Elektrodenfläche zu beziehen. Deren Bestimmung stößt bei der Diffusionsanode auf drei Unsicherheitsfaktoren, erstens ist sehr schwer zu ermitteln, wie weit die «innere» Oberfläche auch aktive Oberfläche ist, zweitens ist die Ausdehnung der inneren Oberfläche nur approximativ zu errechnen, drittens ist die Meßgenauigkeit auch für die äußere immer etwas rauhe Oberfläche begrenzt, wie sie bei Kohle und Graphit vorhanden ist. Da zum Vergleich der Leistungen diese aber auf gleiche Flächeneinheiten bezogen werden müssen, sind solche Gegenüberstellungen auch bei sonst gleichen Versuchsbedingungen Schwankungen unterworfen. Dieser Umstand spricht bei vergleichenden Leistungsmessungen gegen die Diffusionsanode. Das Gleiche gilt für Punkt:

3). Porosität und äußere Oberfläche sind selbst bei Kohlen gleicher Qualität immer verschieden. Darunter leidet die Reproduzierbarkeit der Versuche.

Wir prüften z. B. 100 Stück Siemens-Spezialkohle auf ihre Porosität, die uns als gleich geliefert worden waren. Die bei einem Druck von 12 cm Hg diffundierende Wassermenge pro Stunde schwankte zwischen 7 und 220 cm^3 (!), außerdem diffundierte an verschiedenen Stellen der Kohle die Flüssigkeit verschieden rasch. Nachträgliche Behandlung durch Glühen und Abschrecken beseitigte diese Uebelstände nur teilweise.

Die Verwendung kompakter Elektroden beseitigt diesen Uebelstand der ungleichen Porosität und der undefinierten inneren und aktiven Oberfläche. Die Unsicherheit der äußeren Oberfläche bleibt jedoch auch bei ihnen bestehen und ist auf jeden Fall bei der Beurteilung des Wertes vergleichender Betrachtungen zu berücksichtigen.

4.) Noch ein weiterer Uebelstand, dessen Untersuchung uns lange aufhielt, ließ uns die Diffusionsanode verlassen: bei geringen

Diffusionsgeschwindigkeiten, also niederen Drucken, und höheren Belastungen trat eine Hemmung der Diffusion ein, die sich bis zu völligem Stillstand steigerte. Bei genügend hohen Drucken trat diese Erscheinung nicht auf. Wir waren jedoch weitgehend an die niederen Drucke gebunden, weil bei den höheren die Gesamtmenge der eingeführten Salpetersäure zu der für die Depolarisation verzehrten in einem sehr ungünstigen Verhältnis stand, wodurch die Genauigkeit der Analysenresultate beeinträchtigt wurde.

Das Auffallende dieser Diffusionshinderung war die Tatsache, daß sie eintrat, trotzdem mehr Oxydationsmittel vorhanden, als theoretisch zur Depolarisation nötig war. Bei Reduktion zu Nitrit werden pro Ampère-Stunde 2,52 cm^3 einer 7,4 normalen Salpetersäure, bei Reduktion zu Stickoxyd 1,68 cm^3 der gleichen Säure verbraucht. Einer Stromentnahme von 4 Amp. entspricht ein Säureverbrauch von 7,5 — 10,1 cm^3. Wir erhielten nun bei einer Belastung von 4 Amp. ein Aufhören der Diffusion, trotzdem pro Stunde 35 cm^3 diffundierten. Selbstverständlich war eine Kohle verwendet worden, die an der ganzen Oberfläche gleiche Diffusion zeigte, eine lokale Ueberlastung war also nicht anzunehmen. Wiederholung der Versuche ergab die gleichen Resultate. Wir holen noch nach, daß Elektrolyt und Kathode erst in die Zelle eingeführt wurden, nachdem die diffundierende Säure an der ganzen Anodenoberfläche erschienen war.

Wir vermuteten zuerst eine Oxydation der Kohle durch den Angriff der Säure, die Okkludierung von Gas im Inneren, das mit den niederen Ueberdrucken nicht ausgetrieben werden konnte. Ausserdem war auch der Einfluß selektiver Salzadsorbtion in Betracht zu ziehen. Tatsächlich zeigte sich bei längeren Versuchen ein weißer Niederschlag in sehr geringen Mengen in den Poren der Kohle. Er konnte einwandfrei als Kalomel identifiziert werden, entstanden durch Auflösung von Hg in Salpetersäure und Fällung mit dem Cl'-ion des Elektrolyten. Die Störung war jedoch nicht ihm zuzuschreiben. Starkes Erhöhen des Druckes trieb nämlich Gas aus der Anode aus, die Diffusion nahm wieder zu und ging bei Verminderung des Druckes auf die normalen Anfangswerte zurück. Die mehrmals wiederholte Analyse der ausgetriebenen Gasblasen zeigte die Abwesenheit von Kohlendi- und Monoxyd, und die Anwesenheit von Stickoxyd. Die Diffusionshemmung durch Angriff der Kohle dürfte damit ausgeschlossen sein, da bei dieser auf jeden

Fall bei gasförmigen Reduktionsprodukten eines der Kohlenoxyde zu erwarten ist. —

Creighton u. Warren H. Ogden (Desintegration of carbon anodes. Transact. Amer. Chem. El. Soc. V. 48 (1925)) erhielten explosionsartige Zersetzung von Kohlenanoden in Salpetersäure und wiesen Mellitsäure als Oxydationsprodukt nach. Sie arbeiteten jedoch mit viel höheren Säurekonzentrationen. In unseren Versuchen trat der erwähnte Uebelstand schon bei 7,4 normaler Säure auf. Außerdem sprechen auch die Versuche der Salpetersäurebeständigkeit verschiedener Kohlen, die wir später wiedergeben, gegen einen Angriff der Säure auf die Anode. Die Identifizierung des ausgetriebenen Gases als Stickoxyd leistete den Nachweis, daß der Reduktionsvorgang, trotz ausreichender Depolarisatormenge, ins Innere der Anode wanderte. Bei längeren Versuchen und noch geringerer Diffusionsgeschwindigkeit — aber immer noch theoretisch ausreichender Salpetersäuremenge — äußerte sich diese Gasbildung im Inneren sogar in einem dem aufgesetzten entgegengerichteten Druck.

Diese Versuche zeigten ferner, daß für jede Stromdichte eine gewisse minimale Säurenachlieferung notwendig ist, die größer ist als die theoretisch notwendige, oder umgekehrt: jeder Diffusionsgeschwindigkeit entspricht eine maximale Stromdichte, die nicht überschritten werden darf, wenn der Diffusionsvorgang keine Störung erleiden soll.

Die Folge dieser verschiedenen Uebelstände — kathodische Reaktionen des Depolarisators, undefinierte innere und äußere Oberfläche, ungleiche Porosität, Versagen der Diffusion bei niederen Strömungsgeschwindigkeiten — veranlaßten uns: 1.) zur Einführung eines Diaphragmas, 2.) zum Ersatz der Diffusions- durch eine kompakte Anode. Dies zwang uns, die Konzentrationspolarisation auf andere Art zu eliminieren. Für länger dauernde Versuche geschah dies mit einem Rührwerk. Für die Leistungsmessungen ist die Aufzählung der Methoden zur Beseitigung der Konzentrationspolarisation zu ergänzen. Vergegenwärtigen wir uns die Größenordnung des Salpetersäureverbrauches sowohl als der Diffusionsgeschwindigkeit der Nitrationen, so erscheint die Konzentrationspolarisation als zeitlich meßbarer Vorgang, der sich im Laufe des Versuches durch zunehmenden Abfall der Potentialkurve zu erkennen gibt.

Somit kann der Verlauf der Leistungskurve mit wachsenden Stromdichten erhalten werden durch Ermittlung der Werte, bevor die Konzentrationspolarisation überhaupt eingetreten ist, d. h. der Anfangswerte. Dies ist nur für die Messung der Leistung zulässig, was wir besonders hervorheben.

Aus diesen Ueberlegungen folgte unsere Meßmethodik: die Leistungskurve wurde festgelegt durch Ermittlung sämtlicher Anfangsleistungen bei verschiedenen Versuchsbedingungen. Der der gewünschten Stromdichte entsprechende äußere Widerstand wurde dazu immer im vorangehenden Versuch versuchsweise festgelegt. Für jede Messung wurde frischer Depolarisator verwendet, die Oberfläche der Elektrode in jedem Fall gleich behandelt, gespült und getrocknet.

Die Messung dieser Anfangsleistungen wurde ergänzt durch die Leistungsmessung bei kontinuierlich steigernder Stromdichte im gleichen Versuch, beginnend einerseits bei niederen, anderseits bei hohen Stromdichten. Diese verschiedenen Methoden erweiterten vor allem den Einblick in den Einfluß der Reduktionsprodukte.

Die Arbeitsmessungen wurden ohne Rührwerk vorgenommen, solange sich gar kein Einfluß einer Konzentrationspolarisation zeigte. Bei einem Abfall der Spannungskurve bei gleichbleibendem Widerstand schalteten wir den Rührer ein.

Die Fragen der Reproduzierbarkeit und der Fehlergrenzen wurden bereits gestreift. Mit der kompakten Anode waren die Versuche gut reproduzierbar, — Unterschiede entstanden höchstens aus geringen Differenzen der Oberflächenbestimmung bei Kohle und Graphit.

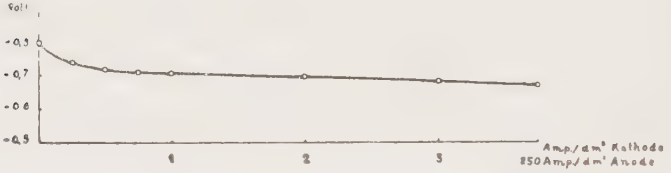
Die Fehlergrenze bei den Messungen der Energielieferung pro Mol war festgelegt durch die Fehlergrenzen der analytischen Methoden, die ungenauer sind als die elektrischen Meßmittel für Spannung, Stromstärke und Elektrizitätsmenge.

Für die Bestimmung der analytischen Meßgenauigkeit war die Ueberlegung wichtig, daß besonders bei niederen Belastungen der Gesamtsäureverbrauch in ungüstigem Verhältnis stand zur total eingefüllten und zu analysierenden Depolarisatormenge, z. B. wurde für 1 Amp. Std. 2,5 cm^3 von insgesamt 200 cm^3 verbraucht. Die Analyse der einzelnen Reduktionsprodukte versprach darum auf jeden Fall eine genauere Ergänzung der Bruttobestimmung von unreduzierter Salpetersäure.

Wichtig für die Meßmethodik waren außer den erwähnten Faktoren der Einfluß der kathodischen Vorgänge und die Art der Potentialmessung.

Die Hemmung des stromliefernden Vorganges durch kathodische Polarisation wurde vermieden durch entsprechend große Kathodenoberfläche, die zur Anodenoberfläche im Verhältnis (10 — 15) : 1 stand.

Fig. II.



Die Kurve Fig. II gibt die Potentialdepression der kathodischen Einzelspannung mit zunehmender Stromdichte wieder. Die kathodische Stromdichte von 3,75 Amp/dm² entsprach den maximal erreichbaren anodischen Stromdichten der verwendeten Elektroden. Kathodische Polarisation war ausgeschlossen. Die vorgesehene Zirkulation des Katholyten war deshalb überflüssig.

Unsere Aufgabe verlangte eine Bestimmung der anodischen Einzelpotentiale. Stromlosigkeit gewährte die Unabhängigkeit der Resultate von der Methode. Wir maßen deshalb gegen eine Kalomelelektrode mittels der Poggendorfschen Kompensationsmethode. Alle Potentialwerte sind umgerechnet und bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode durch Addition von 0,286 Volt.

2. Die Leistungsmessungen.

Die für die Leistungsmessung verwendete Zelle bestand aus einem Becherglas von 800 cm³ Inhalt, einem amalgamierten Zinkzylinder aus chemisch reinem Zink, einem Tondiaphragma von 3 mm Wandstärke, wie es für die Daniellzellen üblich ist und aus den verschiedenen Anoden. Als Depolarisator wurde Salpetersäure, chemisch rein zur Analyse, Präparat Kahlbaum, halogenfrei, verwendet.

Als Anoden dienten:

1. ein glatter Platinstab von 1,04 cm² Oberfläche, eingeschmolzen in ein Glasrohr, in welches das obere Ende frei hervorragte,

sodaß durch Quecksilberkontakt der äußere Stromkreis geschlossen werden konnte.

2. ein mit Platinschwarz überzogenes Platinblech von 1,5 cm² Oberfläche, das mittelst eines angesetzten Platindrahtes auf die gleiche Weise wie der Platinstab eingeschmolzen war. (Der Platinschwarzüberzug wurde hergestellt nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum: Kohlrausch, Praktikum der Physik, S. 40).
3. eine Kohlenanode, bestehend aus einem Stab von harter Retortenkohle, der ganz paraffiniert war und an dessen unterem Ende eine Oberfläche von 3,1 cm² durch Abschmirgeln des Paraffins und Abwaschen mit Natronlauge und Benzol leitend gemacht und an dessen oberem Ende der Strom entnommen wurde.
4. eine Graphitanode aus Achesongraphit, die in gleicher Weise wie die Kohle präpariert war.

Für die Wahl der Kohle- und Graphitanoden waren die Salpetersäure-Beständigkeitsbestimmungen mit verschiedenen Kohle- und Graphitsorten maßgebend, wie sie die nachfolgende Tabelle wiedergibt.

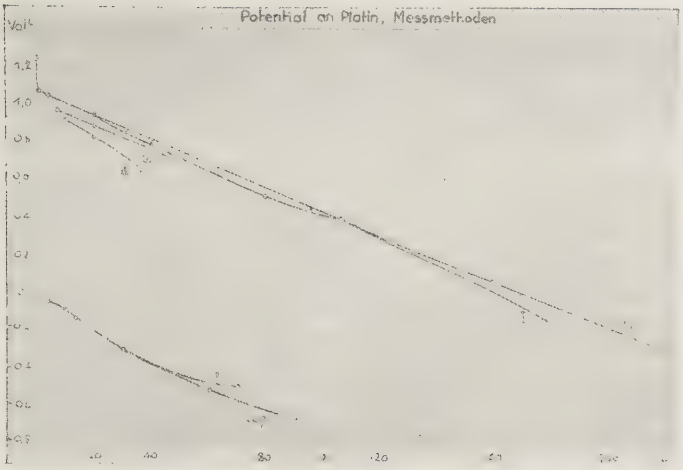
Die Kohle wurde pulverisiert, mit Säuren verschiedener Konzentration behandelt und dann die Säure auf Reduktionsprodukte geprüft:

Kohlesorte in 65% HNO_3	Angriff nach 30'	nach drei Tagen
Lindenholzkohle	—	schwache Reduktion
Le Carbone		
Bakelitekohle	Gasentwicklung starke Reduktion	Zersetzung
Siemens-Spezialkohle	—	schwache Reduktion
harte Retortenkohle	—	schwache Reduktion
Achesongraphit	—	—
in 32% HNO_3		
Le Carbone		
Siemens-Spezialkohle	—	—
Retortenkohle	—	—
Achesongraphit	—	—
Bakelitekohle	schwache Reduktion Gasentwicklung	starke Reduktion
in 10% HNO_3		
Bakelitekohle	—	schwache Reduktion

Das Le Carbone-Fabrikat mußte wegen zu geringer Bearbeitbarkeit ausscheiden.

Figur III gibt den Unterschied der Meßmethoden an Platin wieder. Kurve 197 und 207 wurden gefunden durch kontinuierliche Steigerung der Stromdichte in konz. bezw. 32% Säure, Kurve I und II durch sofortige Belastung bei jedesmaliger Erneuerung des Depolarisators, wie wir dies im vorigen Abschnitt über die Meßmethodik dargelegt haben. Die beiden Kurvenpaare zeigen einen so geringen Unterschied, daß wir in den folgenden Abschnitten nur die Resultate der kontinuierlichen Messungen wiedergeben werden, da auch bei den übrigen keine größeren Unterschiede feststellbar waren; jedoch wurden überall beide Methoden durchgeführt. Wir halten es jedoch für unnötig, die annähernd gleichen Resultate beider zu wiederholen.

Fig. III.



a) ABHÄNGIGKEIT VOM ELEKTRODENMATERIAL.

Figur IV und Tabelle 1 und 2 geben die Messungen an verschiedenen Elektroden in 65% (d = 1,4) Salpetersäure wieder. Bei diesen Messungen mußte streng darauf gesehen werden, daß die Anfangspotentiale bei Stromlosigkeit vor Beginn der Messungen sich auf die gleichen Werte eingestellt hatten. Diese Ruhepotentiale waren auf + 5 Milli-Volt reproduzierbar. In Figur IV sind als Abszisse die Stromdichten in Ampère pro dm^2, als Ordinaten einerseits die Potentiale, andererseits die pro dm^2 gelieferten Watt aufgetragen. Die nach rechts abfallenden Kurven stellen also die Spannungskurven dar; die nach rechts ansteigenden Kurven mit den Maxima die Leistungskurven.

Tabelle 1.

POTENTIALE AN VERSCHIEDENEN ANODEN.
konz. HNO_3.

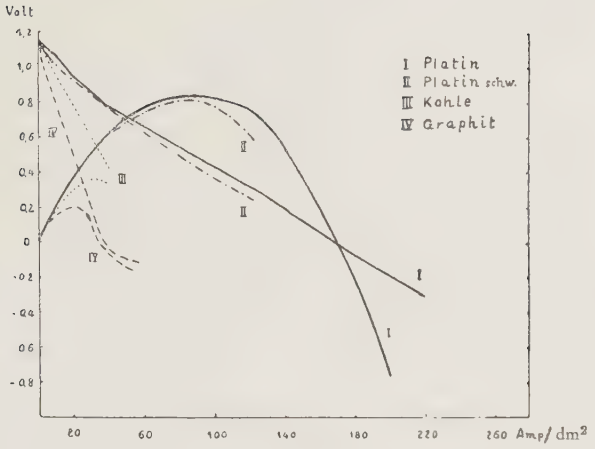
i/dm²	Retorten-Kohle	Acheson-graphit	glattes Platin	platinschwarzes Platin
2	1,07	1,01	1,06	1,12
10	0,95	0,77		1,05
20	0,78	0,49	0,93	0,94
30	0,60	0,19		0,85
40	0,41	— 0,05	0,78	0,78
		— 0,12		
60			0,65	0,64
120			0,32	0,26
140			0,19	
180			— 0,07	
220			— 0,31	

Tabelle 2.

LEISTUNGEN AN VERSCHIEDENEN ANODEN.
in konz. HNO_3.

i/dm²	Retorten-Kohle	Acheson-graphit	glattes Platin	platinschwarzes Platin
2	2,14	2,02	2,12	2,24
10	9,5	7,7		10,5
20	15,6	9,8	18,6	18,8
30	18,0	5,7		25,5
40	16,4 i/dm²	— 2,0	31,2	31,2
60	50	— 4,8	39,0	38,4
90	—	—		
120			38,4	31,2
140			26,6	
180			— 9,8	
220			— 68,2	

Fig. IV.



Aus der Figur geht hervor, daß einerseits die Potentiale an Platin und Platinschwarz, andererseits an Kohle und Graphit Resultate gleicher Größenordnung geben. Der Unterschied zwischen Kohle und Graphit ist jedoch bedeutend größer als derjenige zwischen Platin und Platinschwarz.

Am Platin fallen gegenüber der Kohle die viel höheren Stromdichten und Leistungen auf. An Kohle und Graphit liegen die maximalen Stromdichten zwischen 40 und 50 Amp. pro dm^2, an Platin ist die maximale Stromdichte 220 Amp. pro dm^2. An Kohle liegt das Leistungsmaximum mit 18 Watt pro dm^2 bei 30 Amp. pro dm^2, an Graphit mit 10 Watt pro dm^2 bei 20 Amp. pro dm^2, an Platin mit 42 Watt pro dm^2 bei 90 Amp. pro dm^2.

Die steile Potentialkurve für Graphit zeigt gegenüber den Kurven für die anderen Elektroden noch eine Eigentümlichkeit. Sie wird in ihrem unteren Teil flacher, was wohl auf das Auftreten eines neuen Reduktionsvorganges schließen läßt.

Tabelle 3.

1 : 1 HNO_3

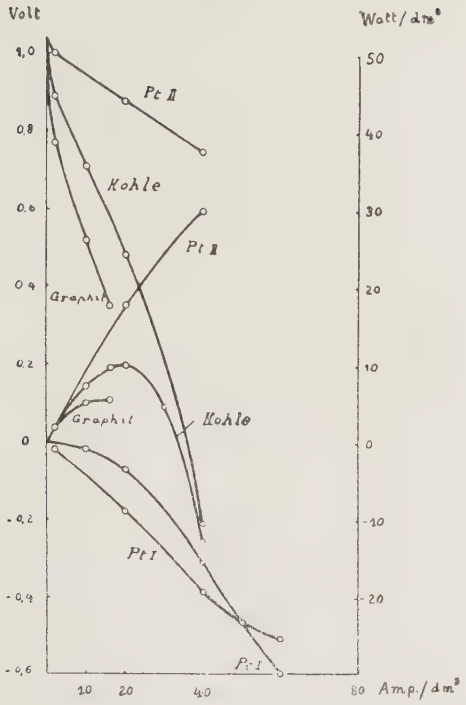
i/dm²	Retorten-Kohle		Acheson-graphit		glattes Platin	platinschwarzes Platin
2	0,89		0,77	—	0,02	2
10	0,71	i/dm²	0,52		1,0	
20	0,48	16	0,35	Rühr-	0,18	20
				werk		
30	0,15	—	(0,38)		0,88	
40	— 0,26			—	0,39	40
60					0,74	60
120				—	0,51	

Tabelle 4.

LEISTUNGEN AN VERSCHIEDENEN ANODEN.
1 : 1 HNO_3.

i/dm²	Retortenkohle	Achesongraphit	glattes Platin
0	—	—	—
20	1,78	1,54	— 0,04/2,0
10	7,1	5,2	
20	9,6 i/dm²	16 : 5,6	— 3,6/17,6
30	4,5		— 15,6/29,6
40	— 10,4		
60			— 30,5

Fig. V.



Figur V und Tabelle 3 und 4 geben das Resultat der Messungen in 32% Säure wieder. Auch hier haben wir wieder die größere Leistung an Platin als an Kohle und Graphit. An Platin erscheint die Eigentümlichkeit, die Ihle als Arbeiten des Smee-Elementes erkannt hat. Als Anfangspotential stellt sich ein negativer Wert ein, der nach einiger Zeit sprunghaft in den positiven übergeht. Das plötzliche Ansteigen des Potentials ist auf den katalytischen Einfluß entstehender salpetriger Säure zurückzuführen. Je geringer die Anfangsbelastung ist, desto rascher stellt sich das positive Potential ein. Bei anfänglicher Maximalbelastung erhalten wir das positive Potential überhaupt nicht, während wir es bei kontinuierlicher Steigerung der Stromstärke noch bei hohen Stromdichten beobachten können. Treiben wir die Steigerung bis zur maximalen Stromdichte, so fällt nachher das Potential sehr rasch auf seinen negativen Wert ab.

Auffallend ist, daß wir an Graphit und Kohle diese scharf getrennten Potentialkurven nicht beobachten können. Dies ist damit zu erklären, daß die rauhe Oberfläche der Kohle auch durch ver-

dünnte Salpetersäure in geringem, kaum meßbarem Grad angegriffen wird; die durch diesen Angriff entstehende salpetrige Säure wirkt katalytisch.

Die maximalen Stromdichten sind am Platin 30 Watt pro dm^2 bei 40 Amp. pro dm^2, an Graphit 5,5 Watt pro dm^2 bei 16 Amp. pro dm^2, an Kohle 9,5 Watt pro dm^2 bei 20 Amp. pro dm^2.

Fassen wir das Resultat der Messungen in 65% und 32% Säure zusammen, so kommen wir zu dem Schluß, daß das Platin auf die Reduktionsvorgänge einen stark beschleunigenden Einfluß hat.

b) DER EINFLUSS DER STROMDICHTE.

Die im vorigen Abschnitt betrachteteten Verhältnisse der Figuren IV und V und der Tabellen 1, 2, 3 und 4 sollen uns hier noch eine zusammenfassende Uebersicht über den Einfluß der Stromdichte geben, der bereits hier und dort berührt wurde. Bei abnehmendem Potential steigt mit zunehmender Stromdichte die Leistungskurve. An Platin und Graphit entspricht in 32% Salpetersäure der maximalen Stromdichte auch die maximale Leistung, in den anderen Fällen jedoch durchläuft die Kurve ein Maximum, nach welchem die Leistung mit zunehmender Stromdichte sinkt.

Ueber den speziellen Potentialsprung am Platin in 32% Säure und seine Abhängigkeit von der Stromdichte wurde bereits gesprochen. Er ist in unseren Versuchen das einzige Beispiel, wo mit dieser scharfen Diskontinuität bei höherer Belastung ein ganz anderer Vorgang eintritt. Hier weisen wir nur noch auf die Kurve 218 in Fig. VII hin, der Leistung in 10% Säure, die fast identisch ist mit der Kurve 207, I gemessen an Platin in 32% Säure, dem Smee-Element entsprechend.

c) DIE ABHÄNGIGKEIT VON DER SÄUREKONZENTRATION.

Um den quantitativen Einfluß der leistungssteigernden Wirkung der Säurekonzentration zu prüfen, führten wir Messungen an Platin, sowie an Kohle und Graphit in Säuren von folgenden Konzentrationen aus:

1.) 10,8%
2.) 32,5%
3.) 65% ($d = 1{,}4$)
4.) 99% (rauchende Salpetersäure).

In Figur VII sind die Leistungen in gleicher Weise wie in Figur IV und V dargestellt. In den Figuren VI und VIII sind als Abszissen die Konzentrationen in Prozent, als Ordinaten einmal die Potentiale, das andere Mal die Watt pro dm^2 bei verschiedenen Stromdichten aufgetragen. Der Potentialsprung bei der Konzentration von 32% vollzieht sich tatsächlich in einem etwas größeren Konzentrationsbereich, erst von 28% an ist das positive Potential überhaupt nicht mehr erhältlich (Messungen von Ihle). Wir werden jedoch später sehen, daß auch diese Grenze nicht ohne weiteres festgelegt werden kann, sondern von der Versuchstemperatur abhängig ist.

Tabelle 5.

KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER POTENTIALE AN PLATIN.

	Kurve 218 10,8%	Kurve 207 32,5%	Kurve 197 65%	Kurve 217 99%
i/dm^2	V	V	V	V
2	— 0,07	— 0,03	1,11	1,22
		1,0		
4	— 0,09	— 0,05	1,05	1,1
		0,98		
10	— 0,15	— 0,1	1,01	0,99
		0,93		
20	— 0,26	— 0,19	0,93	0,58
		0,88		
40	— 0,41	— 0,4	0,78	0,0
		0,74		
50	— 0,46	— 0,45	0,71	— 0,23
		—		
60	— 0,52	— 0,51	0,65	— 0,36
90		— 0,65	0,46	
		—		
120			0,31	
140			0,19	
160			0,06	
180			— 0,07	
220			— 0,31	

Fig. VI.

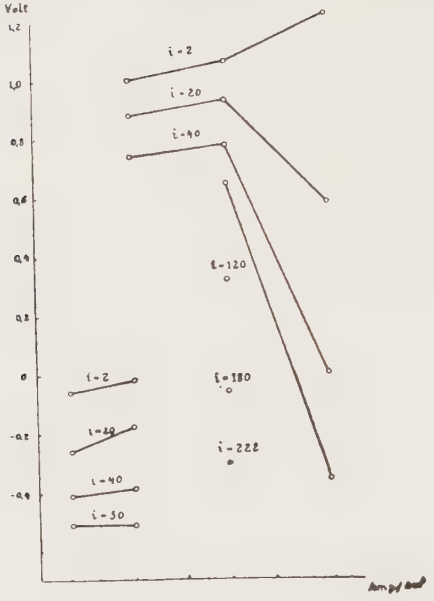


Fig. VII.

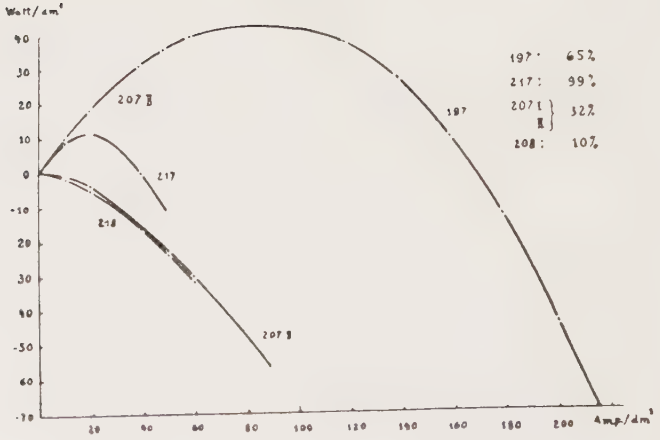


Fig. VIII.

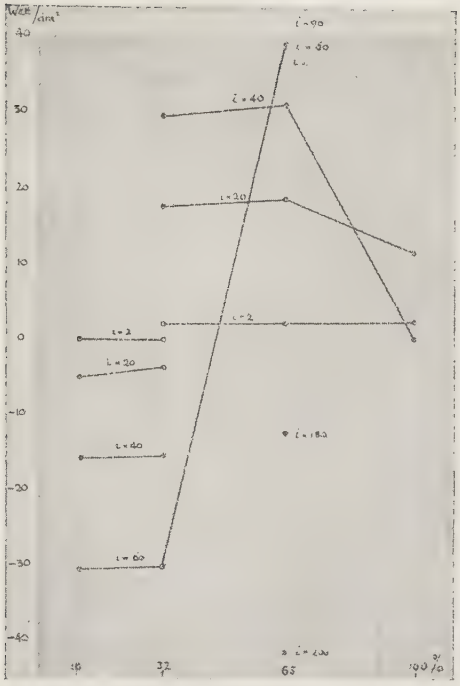


Tabelle 5a.

KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER LEISTUNG AN PLATIN.

	Kurve 218 10,8%	Kurve 207 32,5%	Kurve 197 65%	Kurve 217 99%
i/dm²	Watt/dm²	Watt/dm²	Watt/dm²	Watt/dm²
2	— 0,14	— 0,06 2,0	2,22	2,44
4	— 0,36	— 0,2 3,92	4,2	4,4
10	— 1,5	— 1,0 9,3	10,1	9,9
20	— 5,2	— 3,8 17,6	18,6	11,6
40	— 16,4	— 16 29,6	31,2	—
50	— 23,0	—22,5	35,5	— 11,5
60	— 31,2	—30,6	39,0	—
90		—57,5	41,4	
120			37,2	
140			26,6	
160			9,6	
180			— 12,6	
220			— 86,2	

Im Konzentrationsbereich von 35—65% steigen bei allen Stromdichten Potential und Leistung gleichmäßig an. Zwischen 65 und 100% ist bei geringen Belastungen ebenfalls ein solch kontinuierlicher Anstieg der Kurven festzustellen. Bei höheren Stromdichten hingegen fallen Potentiale und Leistung in rauchender Salpetersäure stark ab. Die maximal erreichbaren Leistungen liegen bei Konzentrationen um 65%.

An Kohle, Tabelle 6 und 7 und Fig. IX, X und XI zeigen sich in Bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit die analogen Verhältnisse wie am Platin. Nur ist die Steigerung in konzentrierter Säure bei höheren Stromdichten noch ausgeprägter. Sowohl an Platin wie an Kohle ist bei den geringen Stromdichten von 5—10 Amp. pro dm^2 die Steigerung der Leistung eine lineare, während bei höheren Stromdichten die Kurve mit den größeren Konzentrationen stärker ansteigt.

Tabelle 6.

KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER POTENTIALE AN KOHLE.

i/dm^2	10.8%	32.5%	65%	99%	
2		0,89	1,07	+ 1,12	ohne Ver-
10		0,71	0,95	+ 0,12	gleichswert,
20		0,48	0,78	— 0,3	Kohle ange-
30		0,15	0,60		fressen
40		— 0,26	+ 0,41		

Fig. IX.

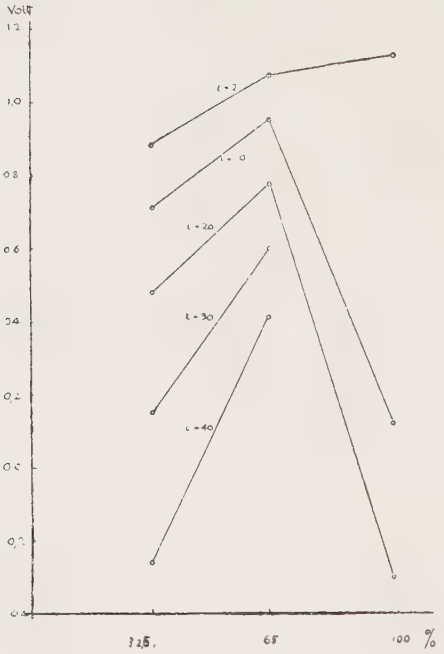


Tabelle 7.

KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER LEISTUNGEN AN KOHLE.

	32%	65%	99%	
Amp/dm²	Watt/dm²	Watt/dm²	Watt/dm²	
1	0,93	1,19	1,23	
2	1,78	2,14	2,24	
10	7,1	9,5	1,2	Kohle angefressen
20	9,6	15,6	— 6,0	
30	4,5	18,0		
40	— 10,4	16,4		

Fig. X.

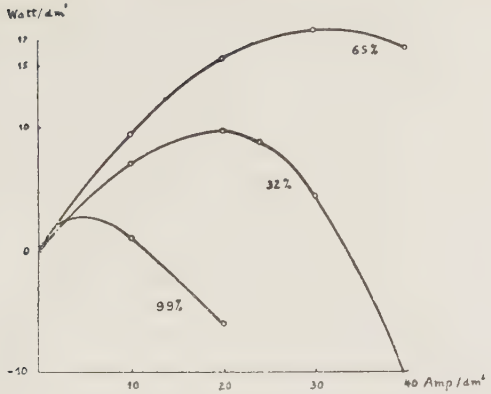
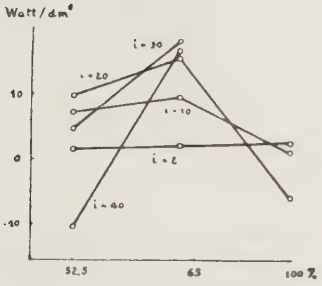


Fig. XI.



Besondere Betonung verdient der Vergleich der Potential- und Leistungskurven (Fig. VI und VIII, IX und X), weil erst dieser die Bedeutung der Leistungs- gegenüber den bloßen Potentialmessungen deutlich wiedergibt. Der Vergleich dieser Kurven zeigt, daß die Leistung nicht im gleichen Maße anwächst, wie die Potentialkurven abfallen.

In rauchender Salpetersäure wurde die Kohle stark angegriffen und in kurzer Zeit zerstört. Nur die ersten jener Messungen sind darum brauchbar.

d) DIE TEMPARATURABHÄNGIGKEIT.

Zur Feststellung der Temperatureinflüsse ließen wir die Primärzelle in einem Thermostaten arbeiten. Dieser wurde mit elektrischer Heizspirale und Toluol-Quecksilber-Regulator auf konstanter Temperatur gehalten. Die Messungen wurden bei folgenden Temperaturen ausgeführt:

1.) 4° C (Kältebad)
2.) 23°
3.) 38°
4.) 55°

Tabelle 8, 9 und Figur XII, XIII und XIV geben diese Messungen in konzentrierter Salpetersäure wieder. In Figur XII sind die Leistungen in gleicher Weise wie in Fig. IV aufgetragen. Figur XIV enthält als Abszisse die Temperatur in Celsius-Graden, als Ordinaten die Watt pro dm^2. Bei Stromdichten bis zu 20 Amp. pro dm^2 ist die Steigerung der Leistung mit der Temperatur eine lineare, während bei der Stromdichte von 60 Amp pro dm^2 in dem Intervall 20°—40° eine stärkere Steigerung einsetzt.

Tabelle 8.

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER POTENTIALE
an Tt u. konz. HNO_3.

i/dm^2	4°	23°	38°	55°	
4	1,015	1,06	1,09	1,12	Ruhepotentiale
20	0,87	0,93	0,98	1,03	
60	0,55	0,65	0,78	0,86	
120	0,1	0,29	0,5	0,61	
220	—	— 0,29	+ 0,04	+ 0,28	
280	—	— —	— 0,194	+ 0,002	

Fig. XII.

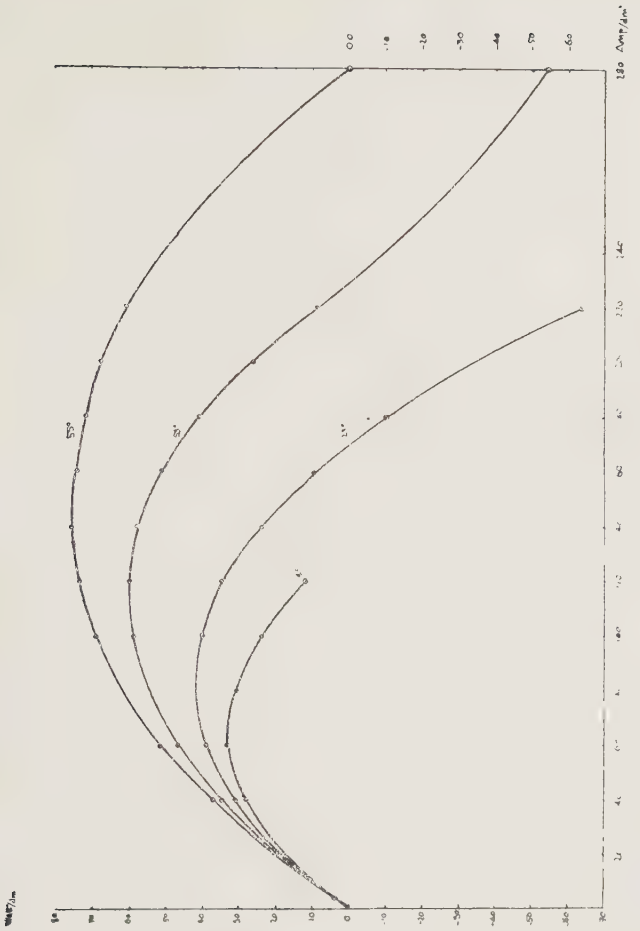


Fig. XIII.

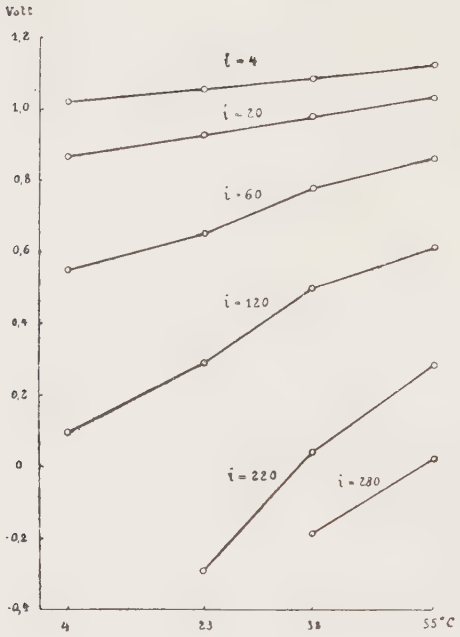


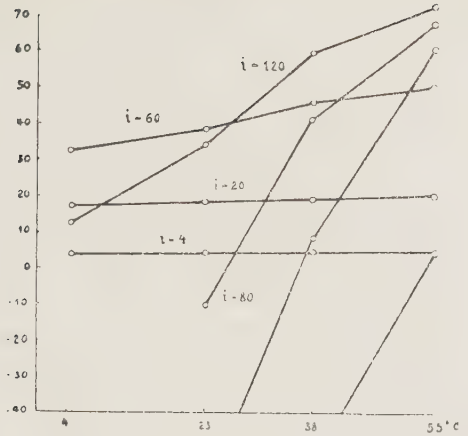
Tabelle 9.

TEMPARATURABHÄNGIGKEIT DER LEISTUNG AN PLATIN IN KONZ. HNO_3.

Watt/dm²

Amp/dm²	4°	23°	38°	55°
4	4,06	4,24	4,36	4,48
20	17,4	18,6	19,6	20,6
40	28,0	30,8	34,8	37,6
60	33,0	39,0	46,8	51,6
80				59,2
100	24,0	40	59	69,0
120	12,0	34,8	60	73,2
140		23,8	57,4	75,6
160		9,6	51,2	73,5
180		— 10,8	41,4	72,0
200			26,0	68,0
220		— 63,7	+ 8,8	+ 61,5
280			— 54,3	+ 0,56

Fig. XIV.



Die maximalen Leistungen (Fig. XII) wachsen von 33 Watt pro dm^2 bei 4°, auf 42 Watt bei 23°, auf 60 Watt bei 38° und 76 Watt bei 55°. Vergleichen wir diese Resultate der Kurven in Fig. XIII und XIV, so sehen wir daraus wieder ein wieviel richtigeres Gesamtbild der Vorgänge arbeitender Elektroden wir durch die Darstellung der Leistung und nicht nur des Potentials erhalten. Aus den Potentialkurven geht zwar ebenfalls der zunehmende Einfluß der Temperatur hervor, jedoch nicht in dem für die tatsächliche Leistung richtigen Verhältnis. So zeigt uns z. B. die in Fig. XIV auftretende Ueberschneidung der Kurven bei den Belastungen von 220 Amp. pro dm^2, 180 Amp. pro dm^2, mit derjenigen bei 60 Amp. pro dm^2 eine ganz andere Abhängigkeit, als die entsprechenden Potentialkurven in Fig. XIII, wo eine analoge Ueberschneidung überhaupt nicht vorkommt.

Tabelle 10 und 11 und Fig. XV, XVI und XVII stellen die analogen Messungen an Platin in verdünnter Salpetersäure dar. Entsprechend den beiden verschiedenen Reduktionsstufen, die uns an Platin in dieser Säurekonzentration bekannt sind, haben wir denn auch in Figur XVI für die gleiche Stromstärke zwei verschiedene Leistungskurven. Mit steigender Temperatur verschwindet die erste anfängliche Reduktionsstufe, der das negative Potential entspricht, völlig. Die Erwärmung leitet eine Zersetzung der Salpetersäure ein, wie sie durch die nachstehenden Gleichungen dargestellt wird.

1) $HNO_3 \rightleftarrows H_2O + N_2O_5$
2) $N_2O_5 \rightleftarrows N_2O_4 + O$
3) $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$

Tabelle 10.

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER POTENTIALE AN PLATIN HNO_3 1 : 1.

i/dm²		23°	38°	55°
Ruhepot.	I	— 0,04	1,0	1,03
2	II	0,99		
8		— 0,08	0,96	1,0
		0,95		
20		— 0,19		0,94
		0,88	0,90	
40		— 0,36		
		0,75	0,80	0,86
60		— 0,52	0,69	0,78
90		— 0,68	0,56	0,64
120		—	0,44	0,47
230		—	—	— 0,06

Fig. XV.

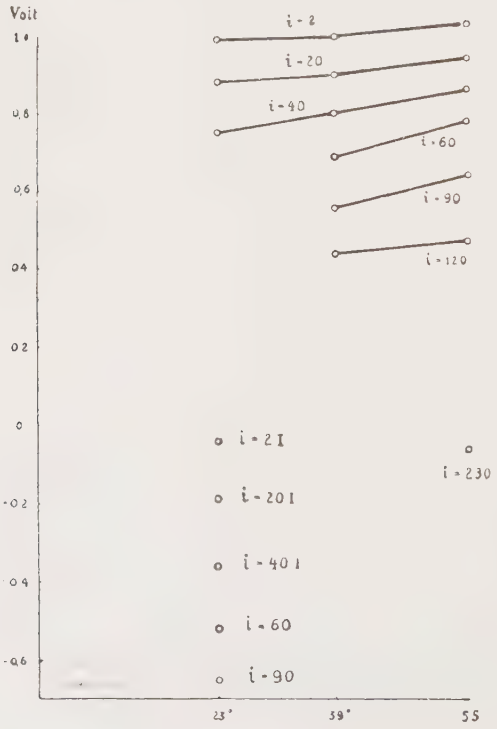


Tabelle 11.

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER LEISTUNG, GEMESSEN AN PLATIN IN 32% HNO_3.

i/dm²	23°	38°	55°
2	— 0,08/1,98	2,0	2,06
8	— 0,64/7,60	7,6	8,0
20	— 3,8/17,6	18,0	18,8
40	— 14,4/30	32,0	34,4
60	— 31,2	41,4	46,8
90	— 58,5	50,4	57,6
100			58,0
120		52,7	56,3
140			50,4
160			40,0
180			27,0
200			14,0
220			— 4,4
230			— 13,8

Fig. XVI.

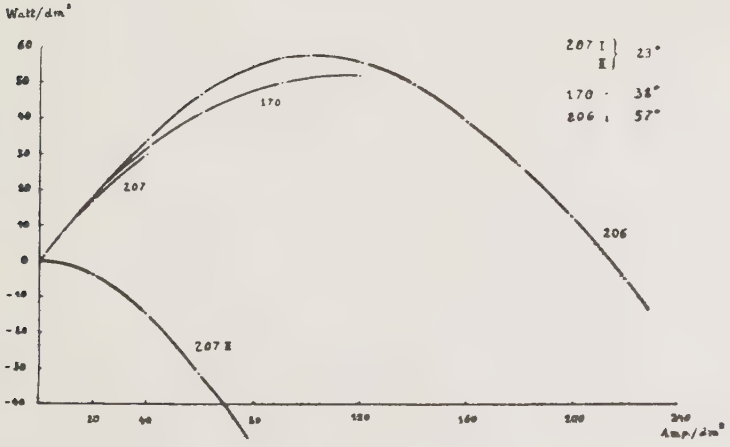
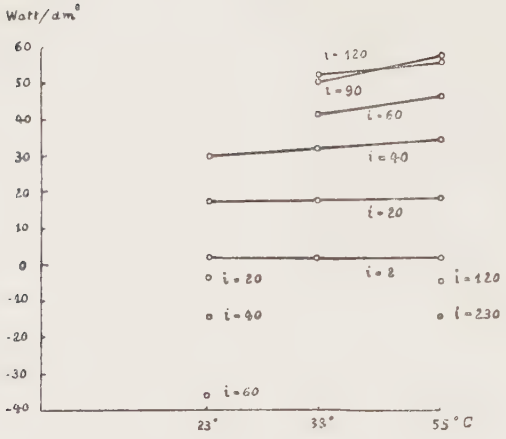


Fig. XVII.



Vorgang 2 und 3 nehmen mit steigender Temparatur zu, sodaß immer mehr Stickstoffdioxyd entsteht. Die Menge dadurch entstehender salpetriger Säure genügt, um den Vorgang so zu beschleunigen, daß sich kein elementarer Wasserstoff entwickelt.

Neben dieser Aufhebung der Arbeitsweise des Smee-Elementes stellen wir fest, daß die Steigerung durch die Temperatur bis zu höheren Stromdichten linear vor sich geht. Die maximalen Leistungen betrugen bei 23° 30 Watt pro dm², bei 38° 52 Watt pro dm², bei 55° 58 Watt pro dm². Wir konstatieren also auch hier einen zunehmenden Einfluß der Temperatur zwischen 20 und 40° bei höheren Stromdichten. Die Steigerung des Leistungsmaximums zwischen 38 und 55° ist hingegen gering. Bei den niederen Stromdichten entspricht der Anstieg der Kurve dem reinen Temperatureinfluß auf Potential und Reaktionsgeschwindigkeit, während bei höheren Stromdichten und höheren Temperatur die indirekte Beschleunigung des Depolarisationsvorganges durch vermehrte Bildung von salpetriger Säure hinzutritt.

Die Aufhebung der Betätigung als Smee-Element geht in verdünnter Säure natürlich nicht mehr vor sich. In dem Gebiet zwischen 30% und 37% bestehen bei Zimmertemperatur Schwankungen im Auftreten der Wirksamkeit als Smee- oder als Grove-Element. Dieses Schwankungsgebiet wird durch die steigende Temperatur in das Gebiet geringerer Konzentrationen verschoben.

Tabelle 12 und 13, Figur XVIII, XIX und XX enthalten die Meßergebnisse an harter Retortenkohle in konzentrierter Salpetersäure. Der Temperatureinfluß entspricht demjenigen an Platin, nur ist der zunehmende Einfluß der Temperatur bei höheren Stromdichten weniger ausgeprägt, da allgemein nur kleinere Stromdichten auftreten.

Tabelle 12.

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER POTENTIALE AN KOHLE IN KONZ. HNO_3.

i/dm^2	4°	20°	38°
2	1,015	1,045	1,07
Ruhepot.			
4	0,935	0,98	1,01
8	0,73	0,85	0,93
16	0,08	0,48	0,68
20	— 0,04	— 0,04	—
30	— 0,25	— 0,40	

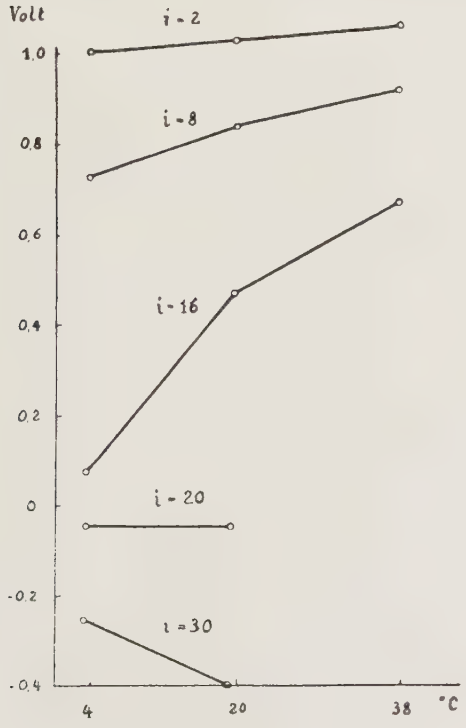


Fig. XVIII.

Tabelle 13.

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER LEISTUNG AN KOHLE IN KONZ. HNO_3.

Amp/dm²	4°	20°	38°
2	2,03	2,09	2,14
4	3,74	3,92	4,04
8	5,84	6,8	7,44
16	1,08	7,68	10,88
20	— 0,8	— 0,8	—
30	— 7,5	— 12,0	

Fig. XIX.

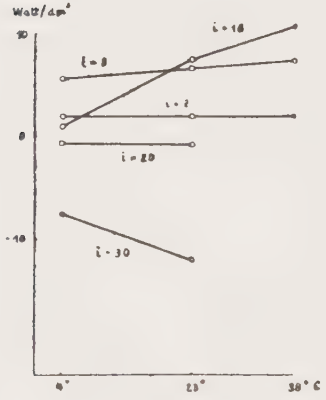
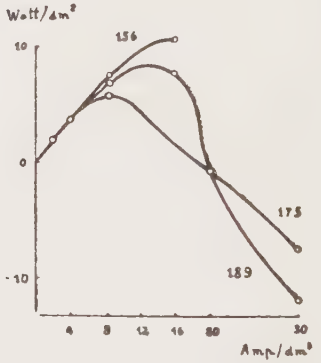


Fig. XX.



e) ÄNDERUNG DER LEISTUNG MIT DER ZEIT.

Um im arbeitenden Element den Einfluß der entstehenden Reduktionsprodukte festzustellen, verfolgen wir den zeitlichen Ablauf der Anodenvorgänge, um diese später mit den analytischen Meßergebnissen und den bereits bekannten Daten der Salpetersäurereduktion zu diskutieren.

Die Messungen wurden folgendermaßen durchgeführt: Gleich nach Eintauchen der Elektrode wurde das Ruhepotential gemessen, dies nach 10 Minuten wiederholt und wenn es konstant geblieben war, der Stromkreis geschlossen und während der ganzen Versuchsdauer alle fünf Minuten Potential und Stromstärke abgelesen. Der Widerstand wurde *nicht* variiert, sodaß sich durch die entstehenden

Reduktionsprodukte sowohl Stromdichte als Potential ändern konnten.

Fig. XXI und XXII und Tab. 14, 15a und b geben diese Messungen an Platin und Kohle wieder (in 65% Säure). Der die Stromlieferung begünstigende Einfluß der salpetrigen Säure macht sich durch eine mit der Zeit zunehmende Leistung bemerkbar. An Platin ist diese Steigerung bei den hohen Stromdichten sehr groß, während an Kohle bei maximaler Stromdichte nach einiger Zeit die Leistungskurve abfällt.

Tabelle 14.

ZEITLICHER VERLAUF DER LEISTUNGSKURVE BEI KONSTANTEM AEUSSEREM WIDERSTAND an Platin in konz. HNO_3.

	Kurve 200			Kurve 199. Maximal-Belastung		
Zeit	Amp/dm²	Volt	Watt/dm²	Amp/dm²	Volt	Watt/dm²
0	—	1,26	—	—	1,27	—
10	—	1,27	—	—	1,28	—
10	129	0,29	37,4	170	— 0,35	— 59,5
15	129	0,280	36,1	181	— 0,33	— 59,7
20	129	0,295	38,0	196	— 0,295	— 57,8
25	134	0,30	40,4	203	— 0,29	— 58,8
30	139	0,315	43,8	211	— 0,265	— 55,8
40	139	0,325	45,3	222	— 0,255	— 56,6
50	139	0,33	45,8	227	— 0,24	— 54,5
60	140	0,34	47,6	227	— 0,21	— 47,7

Kurve 182.

Zeit	Amp/dm²	Volt	Watt/dm²
0	—	1,26	—
10	—	1,27	—
10	20,1	0,93	18,7
20	20,6	0,935	19,27
30	20,6	0,94	19,36
40	20,6	0,945	19,47
50	20,6	0,95	19,58
60	20,6	0,96	19,8

Fig. XXI.

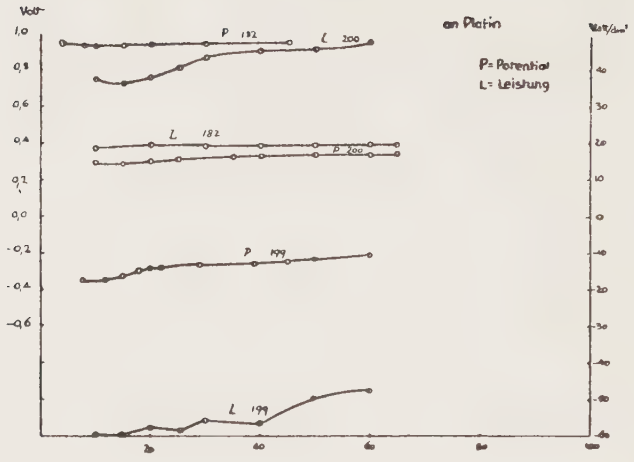


Tabelle 15a.

ZEITLICHER VERLAUF DER LEISTUNGEN AN KOHLE IN KONZ. HNO_3 BEI KONSTANTEM WIDERSTAND.

	Kurve 192			Kurve 195		
Zeit	Amp/dm²	Volt	Watt/dm²	Amp/dm²	Volt	Watt/dm²
0	—	1,145	—	—	1,15	—
10	—	1,166	—	—	1,16	—
12	0,62	1,04	0,645	13,7	0,475	6,5
15	0,62	1,035	0,642	13,7	0,47	6,43
20	0,62	1,03	0,640	13,7	0,465	6,36
30	0,62	1,025	0,637	13,7	0,465	6,36
40	0,62	1,022	0,634	13,7	0,462	6,32
50	0,62	1,02	0,633	13,7	0,46	6,3
60	0,62	1,015	0,630	13,7	0,457	6,25

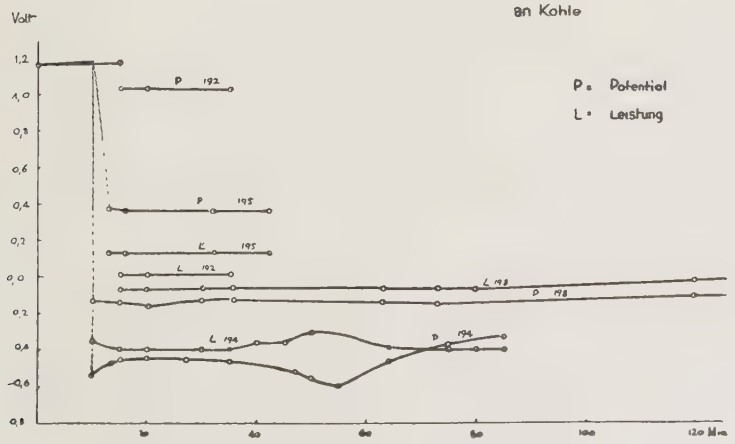
Tabelle 15b.

ZEITLICHER VERLAUF DER LEISTUNGEN AN KOHLE.

(Fortsetzung)

	Kurve 198			Kurve 194 Maximalbelastung		
Zeit	Amp/dm²	Volt	Watt/dm²	Amp/dm²	Volt	Watt/dm²
0	—	1,155	—	—	1,160	—
10	—	1,167	—	—	1,175	—
10	22,9	— 0,14	— 3,21	33,4	— 0,54	— 18,0
15	23,2	— 0,145	— 3,36	43,0	— 0,46	— 19,8
20	23,4	— 0,155	— 3,62	43,0	— 0,46	— 19,8
30	23,7	— 0,135	— 3,19	43,0	— 0,462	— 19,85
35	24,2	— 0,128	— 3,12	43,0	— 0,465	— 20,0
40		— 0,130			— 0,49	
45				35,0	— 0,515	— 18,05
50		— 0,135		31,8	— 0,565	— 17,95
55				25,5	— 0,605	— 15,4
60	23,9	— 0,140	— 3,34		— 0,53	
65				41,4	— 0,47	— 19,5
70	23,6	— 0,148	— 3,49		— 0,42	
75	23,6	— 0,15	— 3,54	52,5	— 0,38	— 19,95
80	23,7	— 0,149	— 3,52	52,5	— 0,365	— 19,15
85		— 0,145		55,7	— 0,36	— 20,2
100		— 0,130				
150	26,2	+ 0,033	+ 0,865			

Fig. XXII.



f) DER EINFLUSS DER FREMDIONEN.

Der Einfluß von Cl' und SO_4" war für uns besonders interessant, da bei der Verwendung von Diffusionsanoden der Elektrolyt sehr oft diese beiden Ionenarten enthalten wird. Der Einfluß der zu erwartenden Chlorentwicklung bei höheren Säurekonzentrationen war nicht vorauszubestimmen.

Wir setzten zu 32% wie 65% Säure in getrennten Versuchen Natriumchlorid, bezw. Magnesiumsulfat in molaren Konzentrationen zu und führten dann die Leistungsmessung wie früher durch.

Fig. XXIII gibt die Potential-Stromdichte Kurven an Platin wieder. In 32% Säure (Kurven 207, 208, 209, 210) war innerhalb der Meßgenauigkeit kein Einfluß der Cl' und SO_4" ionen festzustellen, in 65% Säure trat durch SO_4" auch keine merkliche Aenderung ein, der Zusatz von Natriumchlorid führte zu Chlorentwicklung und Bildung nitroser Gase und zu einer Leistungserhöhung.

Fig. XXIII.

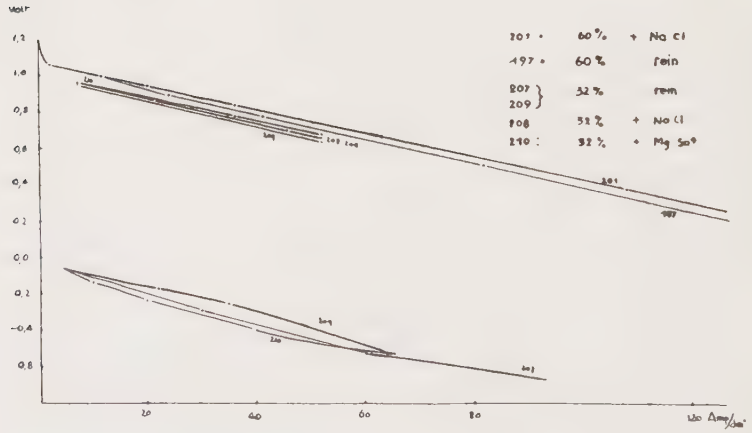
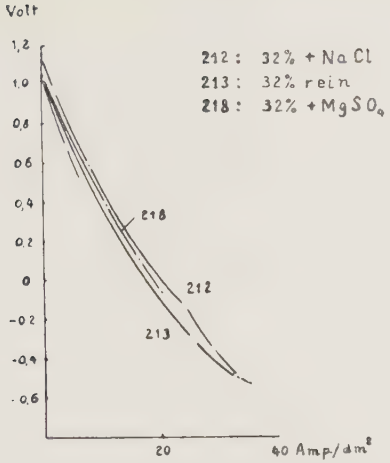


Fig. XXIV zeigt für die Messungen an Kohle in 32% Säure keinen Einfluß, der die Grenzen der Reproduzierbarkeit überschreitet.

Fig. XXIV.



3. Die Energielieferung.

a) Beschreibung der Apparatur.

Zur Potential- und Strommessung dienten die gleichen Instrumente wie im vorigen Abschnitt. Zur Bestimmung der Strommenge wurde ein Kupfercoulombmeter verwendet. Die Zelle: der Boden bestand aus einer Bakelitscheibe, auf der als äußere Wandung des Kathodenraumes ein Glaszylinder aufgekittet war, die Stellung der Kathode, eines amalgamierten Zinkzylinders von 120 cm² Oberfläche, war durch eine besondere Führung im Boden fixiert und damit der Elektrodenabstand festgelegt.

Die Anode bildete ein Graphitstab (Achesongraphit) von 15 cm² Oberfläche, von unten durch den Boden eingeführt, sodaß die Stromabführung unabhängig vom Salpetersäureeinfluß war.

Als Diaphragma wurde ein Tonzylinder von 1,5 mm Wandstärke in eine Führungsrinne der Bakelitscheibe einparaffiniert.

Um ein Entweichen der im Depolarisator gelösten, nitrosen Gase zu vermeiden, mußte der Anodenraum abgeschlossen werden. Auf den Tonzylinder wurde ein mehrfach durchbohrter Bakelitdeckel gesetzt. Durch eine dieser Oeffnungen führte der Heber zur Kompensationsapparatur, in einer zweiten befand sich eine als Steigrohr ausgebildete Bürette, durch eine dritte wurde der Rührer geführt und durch diejenige im Mittelpunkt des Deckels, die sich genau über dem Graphitstab befand, konnten die Gase in das Eudiometerrohr entweichen — eine oben mit Kapillare — unten mit sehr weitem Hahn verschließbare 100 cm³-Bürette. (siehe Fig. XXV.)

Fig. XXV.

Zum Bewegen des Anolyten war ein Solenoidrührer vorgesehen.

Die konstruktive Hauptschwierigkeit bildete der Schutz von Rührer, Deckel und Boden gegen die Salpetersäure. Deckel und Rührer wurden ganz mit Paraffin (Smp. 72°) überzogen. Das mit einem Unterbrecher verbundene Solenoid stand auf dem Deckel. Der magnetische Eisenkern wurde in einem Glasrohr — ebenfalls mit HNO_3 gefüllt — in der Spule geführt. Die Konstruktion des Rührers aus Glas scheiterte, weil das Glas durch die dauernden Erschütterungen des Rührers beim Niedergehen mit der Zeit sprang. Alle Lacke versagten. Die Lösung bestand in der Verwendung von V 2 A Stahl; aus solchem Blech wurden zwei Paar zangenförmig gegeneinander gebogene Arme an einem senkrechten Träger längs der Anode auf- und abgeführt. Das obere Ende des Trägers wurde mit Kunstharz in den Weicheisenkern eingeleimt und dieser selbst in einen Hohlzylinder aus V 2 A-stahl eingepaßt. Die untere Oeffnung dieses Hohlzylinders, wo das Weicheisen dem Angriff der Salpetersäure ausgesetzt war, war sehr klein und konnte mit einer Paraffinschicht gut geschützt werden.

Die Rührgechwindigkeit war variierbar zwischen 60 und 200 Auf- und Abbewegungen pro Minute.

b) DER ANALYSENGANG.

Die Gasanalyse:

An Gasen waren zu erwarten:
Stickstoffdioxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoff und Wasserstoff.

Wir stellten zu ihrer Bestimmung die folgende Apparatur zusammen:

Das Stickstoffdioxyd wurde nach Baudisch (B. B. 46. 3232 (1913)) an feuchtem Stangenkali über Quecksilber absorbiert, da die Absorbtion in Kaliumhydroxydlösung gleichzeitig das Stickoxydul mitentfernen würde. Das Stickoxyd wurde durch Zusatz von Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd oxydiert und dann in gleicher Weise wie oben nach Baudisch bestimmt.

Das Stickoxydul wurde mit Wasserstoff nach Bunsen (Treadwell Bd. II. S. 706) in einer Quarzkapillare, gefüllt mit Platindrähten, verbrannt. Der von der Stickoxydoxydation noch überschüssig vorhandene Sauerstoff kann dabei leicht durch Berechnung von der Gesamtkontraktion abgezogen werden.

Der Wasserstoff wurde nach K. A. Hoffmann (Lehrbuch für anorg. Chemie, S. 201) bestimmt. Der Stickstoff bleibt als Restvolumen.

Die in Fig. XXVI dargestellte Apparatur enthält außerdem noch ein Volumenkorrektionsrohr nach Hempel (Gasanalytische Methoden, 1900). Die Meßbürette war durch einen Vierweghahn mit den verschiedenen Absorbtionsröhren verbunden, die alle durch Verschmelzen oder durch Verkitten von Normalschliffen gasdicht verbunden waren.

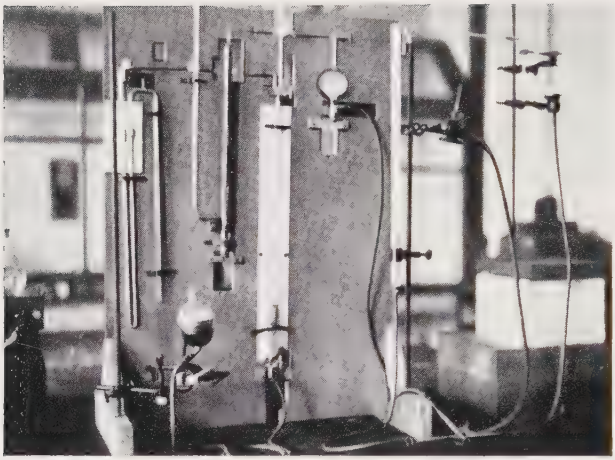


Fig. XXVI.

Analyse in Lösung.

In Lösung waren je nach der Verdünnung zu erwarten: unverbrauchte Salpetersäure, salpetrige Säure, Stickstofftrioxyd, untersalpetrige Säure, Hydroxylamin, Ammoniak, gelöstes Stickstoffdioxyd, gelöstes Stickoxyd. Zur Bestimmung der unverbrauchten Salpetersäure wurde eine Methode von Meisenheimer und Heim (Bestimmung von salpetriger Säure neben Salpetersäure. B. B. 38. (1905) S. 3834) modifiziert. Das Nitrit und ev. gelöste nitrose Gase wurden durch Kaliumjodid u. verd. Schwefelsäure ausgetrieben und in der verbleibenden Lösung durch Reduktion mit Devardascher Legierung der Gesamtstickstoff als Ammoniak bestimmt. (Chem. Ztg. 16. S. 1952. Lunge-Berl Chem. techn. Untersuch.-methoden. (1921) S. 780 und Treadwell u. Wegelin, Diss. Zürich. 1907). Der dem Ammoniak entsprechende Stickstoff wurde subtrahiert.

Die salpetrige Säure wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat oxydiert. (Lunge, Z. f. ang. Ch. 4. S. 629.) Das dabei gleichzeitig mitoxydierte Hydroxylamin und die untersalpetrige Säure können durch Kaliumpermanganattitration in alkalischer Lösung getrennt bestimmt werden, wobei salpetrige Säure nicht mitoxydiert wird.

Hydroxylamin wird mit Fehlingscher Lösung analysiert und daraus und der alkalischen Permanganattitration die untersalpetrige Säure berechnet.

Ammoniak wurde nach Treadwell (Bd. II S. 483) destilliert und bei geringen Mengen kolorimetrisch mit Neßlerschem Reagens und dem Colorimeter von A. L. Bernoulli, bei größeren Mengen durch Titration der vorgelegten Säure bestimmt.

Die gleichzeitige Anwesenheit von salpetriger Säure, gelöstem Stickoxyd und gelöstem Stickstoffdioxyd stellt die Frage, auf welche Stickstoffwertigkeit der Permanganatverbrauch zu beziehen ist. Da die Löslichkeit des Stickoxyds sehr gering ist, wird es in der Lösung nur in kleinen Mengen vorkommen, außerdem nur in gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoffdioxyd, da es gewöhnlich als Zerfallsprodukt von Stickstofftrioxyd entsteht. Mit der Stickoxydoxydation durch das Permanganat ist daher immer eine gleichzeitige Oxydation des vorhandenen Dioxyds verbunden, sodaß für das Stickoxyd und eine äquivalente Menge Dioxyd die Bezugnahme des Permanganatverbrauchs auf das Trioxyd, resp. salpetrige Säure gestattet ist. Da in verdünnter Lösung unter Luftabschluß 2 NO_2 + H_2O in HNO_2 + HNO_3 übergehen (Ephraim. Anorg. Chm. 1929. S. 572), erhalten wir durch Bezugnahme des Permanganatverbrauchs auf salpetrige Säure die Hälfte des Stickstoffs, die dem Dioxyd entspricht. Die Umrechnung dieses Stickstoffs ergibt die gleiche Salpetersäuremenge wie die aus der doppelten Stickstoffmenge des Dioxyds berechnete Säure, da beim Bezug auf salpetrige Säure eine doppelte Wertigkeitsabnahme vorliegt.

Die Konsequenz dieser Ueberlegungen war:

1.) ein Abfüllen des Depolarisators unter Luftabschluß.
2.) Verdünnen des Depolarisators zur Analyse.
3.) sofortige Titration nach dem Versuch, um sekundäre Reaktionen der Reduktionsprodukte mit der Salpetersäure auszuschalten.

c) DIE MESSUNGEN.

Sofort nach Einfüllen des Depolarisators wurde das Ruhepotential abgelesen, dann das Eudiometerrohr gefüllt und wenn das Anfangspotential konstant blieb, der Stromkreis geschlossen und konstant der gleiche Strom entnommen. Nach Beendigung des Versuches und Oeffnung des Stromkreises wurde der Depolarisator, unter Vermeidung von Luftzutritt, in einen Meßkolben abgelassen und direkt verdünnt. Die Permanganattitrationen waren immer 5—10 Minuten nach Schluß des Versuches beendigt. Titrationen nach mehr als einer halben Stunde gaben wesentlich niedrigere Ergebnisse.

Färbung des Depolarisators und Gasentwicklung, die selbstverständlich auch bei den Leistungsmessungen beobachtet wurden, gaben qualitative Hinweise auf die zu erwartenden Reduktionsprodukte.

Stickstoffdioxydentwicklung verbunden mit einer Braunfärbung der Gase ohne Luftzutritt konnte nur in geringen Mengen beobachtet werden, da das Dioxyd ziemlich löslich ist, Braunfärbung der Lösung erschien besonders in 65% Säure. Stickoxyd trat sehr reichlich auf, vor allem bei den Versuchen mit der Diffusionsanode. An Platin in verdünnter Säure wurde Wasserstoff festgestellt.

Bei Anwendung konzentrierter Säure schwankte die Farbe des Depolarisators je nach den Versuchen zwischen braun und grün-

Tabelle 16.

TABELLE DER REDUKTIONSPRODUKTE.

Anode: kompakte Graphitanode.
Depolarisator: 10,8%, 32%, 65% HNO_3.

			in %				
Vers.-Nr.	Säure-konzent.	Sromdichte	N_2O_3	NO	$H_2N_2O_2$	NH_2OH	NH_3
222	10,8%	0,49	54			9,0	36,3
223		0,95 max.	13,4				86,4
226		1,5 Rührwerk	35,1	12,0		3,09	50,0
214	32%	3,27	100				
215		3,27	100				
221		13,4	98,2	0,2	1,30		
219		17,0—18,0 max.	98,5		1,5		
220		19,6 max.	96,3	1,5	2,24		
224	65%	3,27	87,1		12,9		
225		21,9	97,5	2,5			

gelb. In 32% Säure erschien die charakteristische blaue Farbe des Trioxyds, die beim Verdünnen verschwindet. In 10% Säure an Kohle färbte sich der Depolarisator schwach gelb.

Tabelle 16, 17 und 18 enthalten die Zusammenfassung der verschiedenen Messungen mit 10,8, 32, 65% Säure. Rauchende Salpetersäure mußte für diese Messungen wegen ihrer agressiven Wirkung auf die Anode und die Apparatur weggelassen werden.

Tabelle 17.

STROMAUSBEUTE.

Anode: kompakte Graphitanode.
Depolarisator: 10,8, 32, 65% HNO_3.

Vers.-Nr.		Stromdichte	Arbeits-potential	pro Mol gel. Strom-menge	pro Mol ber. Strommenge	Ausbeute in %
			1,08—0,05			
222		0,49(0,98	0,106	2,1	4,6.F	45,7
223	10%	0,91-1,08	— 0,68	5,9	7,18.F	82,1
226		1,5 Rührwerk	— 0,66	4,38	5,278.F	83,0
214		3,27	0,84	2,01.F	2,0	100
215		3,27	0,83	1,96.F	2,0	98
221	32%	13,4	0,498	2,0	2,02.F	99
219		17,0 max. —18,0	0,384	1,75	2,03.F	96
220		19,6 max.	0,325	2,0	2,06.F	97
224	65%	3,27	1,002	2,12	2,26	94
225		21,9	0,385	2,01	2,0 F	100%

Tabelle 18.

ENERGIELIEFERUNG.

Ver.-Nr.	Säure konz.	Strom-dichte	Arb.-pot.	Volt pro Mol x Coulomb	Theor. pro Mol	Nutzeffekt in %	Durch-schnittl. Leistg. Watt/dm²
222	10	0,49	0,106	0,21. F	4,18	5%	0,049
223	10	0,91-1,08	- 0,68	- 4,0. F	6,25	0 (Energie-verbrauch)	- 0,62
226	10	1,5 (R)	- 0,66	- 2,9. F	7,57		- 0,99
214	32	3,27	0,84	1,69	1,98	85,5%	+2,75
215	32	3,27	0,83	1,62	1,98	82%	2,7
221	32	13,4	0,498	0,996	1,90	52,5%	6,68
219	32	17,0	0,384	0,672.F	1,91	35,3%	6,5
220	32	19,6	0,325	0,65. F	1,95	33,4%	6,36
224	65	3,27	1,002	2,12. F	2,21.F	95,0	3,30
225	65	21,9	0,385	0,770.F	1,877.F	41,2	8,44

Allgemein ist zur Berechnung der Strommengen in Tab. 17 zu bemerken, daß die Strommengen in Anzahl Faraday ausgedrückt sind; der Faktor mit dem 1 F multipliziert werden muß, um die pro Mol gelieferte Strommenge zu erhalten, ist fast ausnahmslos ein Bruch, eine natürliche Folge des gleichzeitigen Auftretens verschiedener Reduktionsstufen. Der Faktor wird bestimmt durch Berechnung der gefundenen Elektrizitätsmenge pro Mol verbrauchter Salpetersäure (= gefundene Anzahl Coulomb mal 14 dividiert durch Gramm Stickstoff reduzierter Säure).

Versuch 223: 0,95 Amp/dm² war die maximal erreichbare Stromdichte, ohne Betätigung des Rührwerks während des ganzen Versuchs. Die Versuche mit Maximalbelastung zeigten natürlicherweise im Gegensatz zu den anderen Versuchen, wo der Strom konstant gehalten werden konnte, eine wechselnde Stromstärke und veränderliches Potential, entsprechend der Leistungsabhängigkeit von den Reduktionsprodukten. (Zeitverlauf. Fig. XXI, XXII.)

Versuch 226: stellte eine Wiederholung von 223 dar, aber mit Betätigung des Rührwerks. Das Potential blieb konstant.

Versuch 219: die maximale Stromdichte schwankte zwischen 17,0 und 18,0 Amp/dm². Der Depolarisator war am Ende des Versuchs blaugrün gefärbt.

Versuch 220: die maximale Stromdichte stieg bis 19,6 Amp/dm². Die Leistung war gleich wie beim analogen Versuch 219. Farbe des Depolarisators ebenfalls blaugrün. In Versuch 214, 215, 221, 219, 220 gar keine oder nur ganz minimale Gasbildung.

Versuch 224 und 225: Depolarisation mit 65% Salpetersäure. Braunfärbung des Depolarisators.

Die Tabelle der Reduktionsprodukte (16) zeigt, daß nur in 10% Säure die Reduktion bis zum Hydroxylamin und Ammoniak fortschreitet für die bei der elektromotorischen Betätigung der Salpetersäure auftretenden Stromdichten. Der Vergleich von Versuch 223 und 226 zeigt außerdem, daß die Reduktion bis zum Ammoniak um so eher auftritt, je ungenügender die Nachlieferung von Oxydationsmittel ist. Jedoch lehrt die Tabelle der Energielieferung, daß die Verwendung dieser verdünnten Säure für Primärelemente nicht in Frage kommt, da bei den höheren Stromdichten die Anodenvorgänge auf Kosten der kathodischen Energielieferung vor sich gehen.

Wir stellen die Besprechung der Stromausbeuten und des Nutzeffektes zurück und gehen zuerst noch zur Darstellung der Messungen an der Diffusionsanode über, um dann diese und die obigen Messungen im Zusammenhang diskutieren zu können.

4. Messungen an der Diffusionsanode.

Die in den Tabellen 19 und 20 zusammengestellten Resultate wurden mit der Apparatur von Fig. I erhalten und bildeten den Anfang unserer Versuchsreihen, sie gehörten noch zu den orientierenden Versuchen, die uns zum Uebergang zur kompakten Anode bewegten. Entsprechend den bereits dargestellten Schwierigkeiten von Porosität, schwer reproduzierbarer Diffusionsgeschwindigkeit, wechselnder Azidität durch zu- oder abnehmende Verdünnung der Salpetersäure, waren die Einzelpotentiale von ungenügender Genauigkeit, sie sind deshalb weggelassen als unbrauchbar für vergleichende Energielieferungsbetrachtungen. Ein Vergleich der Gesamtenergielieferung der ganzen Zelle war auch nicht angängig, da im einen Fall mit, im anderen ohne Diaphragma gearbeitet wurde.

Tabelle 19.

TABELLE DER REDUKTIONSPRODUKTE AN DER DIFFUSIONSANODE.

Anode: Graphit
Depolarisator: 32% HNO_3.

Ver.-Nr.	Stromdichte	in % N_2O_3	NO	Restgas N_2ON_2	Cl	NH_3
20	0,15	100	—	—	—	
23	0,15	100	—	—	—	
24	0,15	100	—	—	—	
21	0,50	100	—	—	—	
26	0,50	100	—	—	—	
35	0,50	100	—	—	—	
13	0,90	78,7	12,5	8,0	1,7	
14	0,90	59,2	22,4	17,4	1,0	
15	0,90	95,6	4,4			
28	0,90	89,0	4,8	4,0	1,8	
34	1,1	83,0	14,3	2,6	—	
11	1,40	54,3	38,3	3,4	3,9	
19	2,3—2,4 max. i.	89,8	6,3	4,0		
16	1,4	94	—	1,8	4,2	

Tabelle 20.

STROMAUSBEUTE AN DER DIFFUSIONSANODE.

Anode: Graphit
Depolarisator: 32% HNO_3.

Ver.-Nr.	Strom-dichte	gelieferte Strommenge/ Mol	theoret. Strommenge/ Mol	Stromaus-beute in %
20	0,15	2,07.F	2,0	103%
24	0,15	1,87.F	2,0	93,4
13	0,90	2,18.F	2,33	93,5
14	0,90	2,65.F	2,806	92,7
11	1,4	2,58	2,757	93,7
16	1,4	2,29	2,348	97,3

Die Messungen wurden alle mit 32% Säure ausgeführt. Gegenüber den Versuchen des vorigen Kapitels fallen die stärkeren Gasentwicklungen bei höheren Belastungen auf. Die geringe Gasentwicklung in den Versuchen mit kompakter Anode ist dem geringen Ueberdruck zuzuschreiben, unter welchem der Depolarisator durch die darüber liegende Flüssigkeitsäule des Eudiometerrohres stand. Zudem ist bei der Diffusionsanode der Zerfall des gerade in 32% Säure hauptsächlich entstehenden Stickstofftrioxyds besonders erleichtert, durch die sofortige Verdünnung der Säure bei der Diffusion in den Elektrolyten.

Nachdem in den Versuchen mit Diaphragma in 32% Säure überhaupt kein Ammoniak nachgewiesen werden konnte, muß das Ammoniak der Versuche 13, 14, 28, 11 und 16 auf Sekundärbildung am Zink zurückgeführt oder bereits beim Austritt des Depolarisators aus der Anode und seiner elektromotorischen Betätigung eine so starke Verdünnung durch den Elektrolyten angenommen werden, daß dadurch die Reduktion so weit fortschritt.

Die Versuche 13, 14, 15, 28 zeigen die ungenügende Reproduzierbarkeit mit dieser Versuchsanordnung.

Die Berechnung der gelieferten und theoretisch zu erwartenden Strommenge geschah in gleicher Weise wie in den früher angeführten Versuchen.

C. Diskussion der Ergebnisse

Alle Leistungsmessungen beweisen übereinstimmend, wie ungenügend zur Charakteristik arbeitender Elektroden die Kenntnis der Ruhepotentiale und des Spannungsabfalles allein ist. Sie erweisen die Notwendigkeit, die Leistung als einheitlichen Begriff in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen zu verfolgen und zeigen von neuem, daß die Stromerzeugung auf chemischen Vorgängen beruht, deren Geschwindigkeit in bestimmten Grenzen mit den Versuchsbedingungen variiert werden kann. In dieser Hinsicht steht die vorliegende Arbeit in engem Zusammenhang mit den Arbeiten von Schmid und Vögele (Diss. Basel. 1930. Die Halogenelektrode.), Schmid und Winkelmann (Diss. Basel. 1931 Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten) und Schmid und Baillod (Diss. Basel. 1927. La pile à anode diffusive).

Die erwähnte Notwendigkeit, die Leistung und nicht nur das Potential zu betrachten, erscheint besonders instruktiv beim Vergleich von Bunsen- und Grove-Element. Die Lehrbücher der Elektrochemie (Förster, Lehrbuch der El. Chemie wässriger Lösungen. 1923. S. 237) sagen übereinstimmend, daß der durch Bunsen vorgenommene Ersatz des Platins durch Kohle oder Graphit ohne wesentlichen Einfluß auf die EMK des Elementes sei. Tatsächlich unterscheidet sich das Ruhepotential der Platin- und der Kohle- oder Graphit-Salpetersäureelektroden nur um 10 bis 20 Millivolt (je nach Kohlesorten). Dieser Hinweis auf die *gleichbleibende* EMK übergeht aber gerade die wichtigere Tatsache der *Veränderung* der Leistung durch das Anodenmaterial. Unsere Versuche zeigen, daß an Platin 3—5 mal höhere Stromdichten und 2—4 mal größere Leistungen erreichbar sind als an Kohle und Graphit. Der Hinweis auf die höheren Stromdichten ist wichtig, weil diese für den praktischen Bau von Primärelementen bedeutungsvoll sind: sie verringern die Oberfläche der Anoden, gestatten eine Verminderung von Rauminhalt und Bodenfläche der Zellen.

Die Leistungssteigerung an Platin und Platinschwarz muß auf katalytischen Einfluß des Anodenmaterials zurückgeführt werden.

Die Aufklärung der viel diskutierten Frage des Einflusses von Platin und anderen Metallen (s. Schönbein, Sihvonen, Bancroft) auf die elektrochemischen Vorgänge der Stromerzeugung lag nicht im Rahmen dieser Arbeit. Wir können hier lediglich auf die beiden Möglichkeiten des katalytischen Einflusses des Platins hinweisen, ohne uns für eine zu entscheiden.

Im Sinne der neueren Auffassungen von der Wirksamkeit eines Katalysators beruht dessen Einfluß nicht auf der Beschleunigung eines Vorganges, sondern immer auf der Aktivierung einer der Reaktionskomponenten. Die Erklärung der katalytischen Wirkung des Platins auf die Stromerzeugung von Salpetersäureelektroden hat zu entscheiden, inwiefern der anodische Depolarisationsvorgang im wahren Sinne des Wortes in der Depolarisation des durch das kathodisch wirksame Metall ausgetriebenen Wasserstoffs besteht, oder inwiefern es sich nicht um eine Depolarisation, sondern um eine Polarisation durch disponiblen Sauerstoff handelt. In beiden Fällen kann dem Platin eine katalytische Wirkung zufallen. Im ersteren wird der Wasserstoff mit geringerer Spannung, oder mit gleicher, aber bedeutend rascher, entladen. Im zweiten Fall beruht die katalytische Wirkung auf einer Zerfallsbeschleunigung der sauerstoffliefernden Komponente. Für die erste Erklärung sprechen die bekannten katalytischen Einflüsse des Platins (Verringerung der Ueberspannung, Lösung Platin-Wasserstoff), für die zweite läßt sich die zersetzende Wirkung des Platinmohrs auf Salpetersäure anführen (Ephraim. Anorg. Chemie. 1929. S. 585), die unter Umständen intermediär über die Bildung labiler Platinoxyde führt, die sich, physikalisch-chemisch gesprochen, wie eine mit Sauerstoff übersättigte Lösung verhalten.

Die Steigerung der Leistung durch die Temperatur verdient eine besondere Erwähnung. Der Vergleich der Leistungs- und Potentialkurven lehrt, daß der Einfluß der Temperatur größer ist als dem Temperaturkoeffizienten des Potentials entsprechen würde. Dies geht besonders aus dem mit höheren Stromdichten zunehmenden Einfluß der Temperaturerhöhung hervor. Der Temperaturkoeffizient der Leistung ist ja auch als zusammengesetzt zu betrachten aus dem des Potentials und dem der Reaktionsgeschwindigkeit. In unserem Fall addiert sich zu diesen beiden Faktoren der zunehmende katalytische Einfluß der salpetrigen Säure, die durch Selbstzerfall der Salpetersäure nach den früher angegebenen Gleichungen mit steigender Temperatur in vermehrtem Maße entsteht. Die systematische Prüfung

des Temperaturkoeffizienten der Leistung von arbeitenden Elektroden im allgemeinen muß späteren Arbeiten vorbehalten bleiben, für seine Untersuchung war gerade unser Beispiel nicht günstig wegen der Ueberlagerung des Einflusses der salpetrigen Säure.

Ein sehr auffallendes Resultat unserer Messungen war die starke Abnahme der Leistung in rauchender Salpetersäure, die durch ihren NO_2-gehalt ein stärkeres Oxydationsmittel ist als die reine Salpetersäure. Das Ruhepotential liegt zwar höher als in Säuren geringerer Konzentration und bei schwachen Belastungen ist auch die Leistung noch größer als bei 65%-iger Säure. Die Erklärung der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber verdünnteren Säuren scheint uns auf folgenden Wegen möglich:

da in konzentrierter Salpetersäure die Stromerzeugung hauptsächlich durch eine Reduktion zu NO_2 vor sich geht, ist es möglich, daß im Sinne des Massenwirkungsgesetzes die bereits vorhandene NO_2-menge der Reduktion der Salpetersäure einen Gegendruck entgegensetzt, der den Ablauf der Reaktion hemmt. Diese Erklärung spricht für die anodische Stromerzeugung im Sinn einer Polarisation durch das Oxydationsmittel. Im Sinn einer Depolarisation von verdrängtem Wasserstoff liegt die Heranziehung der Hantzschen Theorie der Säuren und Pseudosäuren, derzufolge bei der hier in Frage stehenden hochkonzentrierten Säure nur eine geringere Anzahl Wasserstoffionen zur Verfügung steht, entsprechend der geringen Dissoziation hochkonzentrierter Säuren und ihrer Formulierung im Sinne Hantzschs als: $HO.NO_2$.

Die Verfolgung der Leistungsänderung mit der Zeit zeigt unmittelbar, wie sich bei konstantem äußerem Widerstand nicht nur das Elektrodenpotential, sondern gleichzeitig auch die Stromstärke ändert und somit die Leistungsänderung eine von der Potentialänderung verschiedene Funktion ist.

Wir schließen die Diskussionen der Leistungsmessungen mit der Prüfung der von Baillod aufgestellten Beziehung für das Leistungsmaximum, dessen Potential aus der mathematischen Bedingung für das Kurvenmaximum zu $e = \frac{E}{2}$ ableitbar ist.

Wir betrachten zuerst die Verhältnisse von Fig. IV, Messungen in 65% Säure an verschiedenen Anoden. Das durchschnittliche Anfangspotential betrug 1,12 Volt, an Platin etwas höher als an Kohle und Graphit, mit 1,128 Volt. Die bei $\frac{E,}{2}$ also bei 0,56 Volt ge-

zogene Horizontale muß also die verschiedenen Potential-Stromdichtekurven bei den Werten schneiden, die den Leistungsmaxima entsprechen. Für die Kurven von Graphit, Kohle und Platin trifft dies, wie die graphische Darstellung zeigt, genau zu, für die Kurve am Platinschwarz ist der mittels der mathematischen Beziehung gefundene Wert um 0,02 Volt zu hoch gegenüber dem experimentellen.

Die in Fig. V dargestellten Messungen in 32% Säure werden in gleicher Weise geprüft. Das durchschnittliche Ruhepotential betrug 1,08 Volt, $\frac{E}{2}$ = 0,54 Volt, die Horizontale für diesen Potentialwert schneidet die Spannungskurve für Kohle in dem dem Leistungsmaximum entsprechenden Wert, für Platin erhalten wir gar keinen Schnittpunkt, da die Spannungskurve noch nicht bis auf diesen Wert abgefallen ist, resp. vor Erreichung des Wertes von 0,54 Volt auf den negativen Wert zurückgegangen ist. Somit entspricht dort das Leistungsmaximum der maximalen Stromdichte für den Grove-Elementvorgang. Wir können gerade an Hand dieses Beispiels darauf hinweisen, daß ganz allgemein das Leistungsmaximum bei maximaler Stromdichte liegt, wenn bei dieser das Arbeitspotential noch nicht unter das halbe Anfangspotential abgefallen ist. Für Graphit ist der experimentelle Wert für $e_{L\,max}$ um 0,03 Volt tiefer als der geforderte.

Wir können also auf Grund unserer Messungen die von Baillod aufgestellte Beziehung bestätigen.

Die in Kapitel 3 und 4 aufgeführten Messungen sind hinsichtlich der Reduktionsprodukte schon diskutiert worden; in Bezug auf die Energielieferung ist folgendes festzustellen:
mit wachsenden Stromdichten nimmt der Nutzeffekt ab. Die Stromausbeuten pro Mol liegen, mit Ausnahme der 10% Salpetersäure fast ausnahmslos über 90%, die Abnahme der Energielieferung pro Mol ist der verminderten Spannung zuzuschreiben. Mit dem geringeren Nutzeffekt steht die zunehmende Erwärmung des Elementes bei höherer Belastung in Uebereinstimmung. Eine ausführlichere Behandlung dieser energetischen Fragen an arbeitenden Elektroden im allgemeinen, die Erforschung, wie sich die gelieferte elektrische Energie im Verhältnis zur auftretenden Wärme verschiebt, ist vor allem für die technische Anwendung von Starkstromelektroden von wesentlicher Bedeutung.

Arbeit pro Mol und Leistung wurden im experimentellen Teil getrennt behandelt. Für die Konstruktion ausgiebiger Stromquellen

sind beide Faktoren gleichzeitig zu berücksichtigen. Einmal verfolgt man die Erreichung einer maximalen Leistung, zum anderen die optimale Ausnützung der verwendeten Stoffe. Wir haben also die bekannte Leistungskurve, mit ihrem Maximum, zu kombinieren mit dem Verlauf des Nutzeffektes bei verschiedenen Bedingungen, und daraus die Versuchsbedingungen — Stromdichte, Konzentration, Temperatur, Anodenmaterial — zu finden, die die relativ optimale Leistung im Verhältnis zur besten Depolarisatorausnützung sichern. Ein eindeutiger Wert kann jedoch nicht vorausgesagt werden, da die speziellen Verwendungsziele der Elemente — konstante Spannungen, kontinuierliche oder diskontinuierliche Belastung etc. — sowie auch der Preis und die Regenerationsmöglichkeit von Reaktionsprodukten, mitbestimmen.

Für die Salpetersäureelektroden folgt aus unseren Messungen, daß Verwendung von Platin und Temperaturerhöhung, sowie Depolarisation mit ca. 60% Säure in jeder Beziehung begünstigend wirken. Die Stromdichten sind geringer zu wählen, als diejenige, die der maximalen Leistung entspricht, vorausgesetzt, daß hohe Leistung, hoher Nutzeffekt und keine maximale Einschränkung des Raumbedarfs gefordert werden.

D. Zusammenfassung

1.) Da die vorhandenen Kenntnisse der Ruhepotentiale und des qualitativen Chemismus der Salpetersäureelektroden zu ihrer Charakteristik nicht genügen, stellten wir uns die Aufgabe:

I. Die Abhängigkeit der Leistung arbeitender Salpetersäureelektroden von Anodenmaterial, Depolarisatorkonzentration, Stromdichte, Temperatur, Reduktionsprodukten, Zusatz von Fremdionen, zu verfolgen.

II. Den Nutzeffekt pro Mol Salpetersäure mit ändernder Stromdichte zu messen.

2.) Der Verfolg der Leistung ergab:

a) die Bedeutung der Leistungscharakteristika $i = o$, $E = o$, $i = i_{max}$, $L = L_{max}$ wird festgestellt.

b) An Platin und Platinschwarz ist die maximale Leistung 2—4 mal höher als an Kohle und Graphit, die maximal erreichbaren Stromdichten 3—5 mal größer. Die Steigerung beruht auf der katalytischen Wirkung des Platins.

c) Kohle gibt höhere Leistungen als Graphit infolge geringerer Widerstandskraft gegen den Angriff der Salpetersäure, durch den katalytisch wirkende salpetrige Säure entsteht.

d) Mit steigender Stromdichte durchläuft die Leistungskurve ein Maximum.

e) Temperaturerhöhung wirkt leistungssteigernd. Dieser Einfluß nimmt bei höheren Stromdichten und höheren Temperaturen zu.

f) Die Salpetersäurezersetzung durch Erwärmung überlagert bei höheren Temperaturen den Temperatureinfluß.

g) Temperaturerhöhung verschiebt das Uebergangsgebiet, in welchem sich die Betätigung der Salpetersäureelektrode vom Grove- zum Smee-Element verschiebt, ins Gebiet geringerer Säurekonzentration.

h) Mit zunehmender Säurekonzentration steigt die Leistung. Zwischen 60 und 70% liegt ein Maximum. — Rauchende Salpetersäure zeigt bei höheren Belastungen starken Leistungsabfall.

i) Bei konstantem äußerem Widerstand steigt die Leistung mit der Zeit stärker an als das Potential, infolge des wachsenden katalytischen Einflusses entstehender salpetriger Säure.

k) Innerhalb der Meßgenauigkeit üben Cl'- und SO_4''-ion keinen Einfluß auf die Leistung aus. — Eine Ausnahme bildet die Erhöhung der Leistung durch Chloridzusatz zu konzentrierter Salpetersäure infolge Chlor- und Salpetrigsäurebildung.

3.) Der Verfolg der Energielieferung ergab:

a) NO_2, N_2O_3, NO, H_2, NH_2OH und NH_3 werden als Reduktionsprodukte nachgewiesen.

b) Die Stromausbeuten werden berechnet auf Grund der quantitativen Analysen der Reduktionsprodukte.

c) Der Nutzeffekt pro Mol wird berechnet auf Grund der Stromausbeuten und der durch Pick bestimmten theoretischen Potentialwerte.

d) Der Nutzeffekt nimmt mit steigender Stromdichte ab.

4.) a) Die Deutungsmöglichkeiten für den katalytischen Einfluß des Platins, der Temperaturkoeffizient der Leistung, die Abhängigkeit der Leistung von der Säurekonzentration und die Erklärungen für den Leistungsabfall in rauchender Salpetersäure bei höheren Stromdichten werden diskutiert.

b) Die von Baillod aufgestellte Beziehung für das Leistungsmaximum wird bestätigt.

c) Der Vergleich der Potential- und Leistungskurven erweist die ungenügende Charakterisierung arbeitender Elektroden durch den ausschließlichen Verfolg der Spannung.

d) Die Resultate der Leistungs- und Energielieferungsmessungen werden zueinander in Beziehung gesetzt, da sie beim Bau von Primärelementen gleichzeitig zu berücksichtigen sind. Hohe Leistungen bei bestmöglicher Ausnutzung des Depolarisators erfordern Stromdichten, die vor derjenigen liegen, die dem Leistungsmaximum entspricht.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Oswald Fidel Wyß, geb. am 15. Juni 1906 in Zürich als Sohn des Dr. Alfred Wyß, Rechtsanwalt von Küsnacht (Zch.) und Zug, und dessen Ehefrau Frieda Wyß, geb. von Peyer, absolvierte meine ganze Primarschulzeit in Küsnacht bei Zürich, von 1913 bis 1919. Ich besuchte am gleichen Ort die erste und zweite Klasse der Sekundarschule.

Im Frühjahr 1921 trat ich an die Industrieschule (Oberrealschule) Zürich über, wo ich im Herbst 1925 die Maturitätsprüfung mit Erfolg bestand.

Anschließend begann ich meine Studien in Chemie, Physik und Physikalischer Chemie an der Universität Zürich, setzte sie im Sommersemester 1927 in Heidelberg fort und kehrte im Wintersemester 1927 nach Zürich zurück.

Im Frühjahr 1928 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um während des Sommer- und Wintersemesters 1928 an deren Institut für physikalische Chemie meine Kenntnisse in physikalischer- und Elektrochemie zu vervollkommnen und zu vertiefen.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Alfred Schmid und unter seiner Aufsicht führte ich die vorliegende Dissertation während der Sommer- und Wintersemester 1929 und 1930/31 aus. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli und Herrn Prof. Dr. Alfred Schmid für ihr reges Interesse an meiner Arbeit und ihre stete liebenswürdige Hilfsbereitschaft meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Während meiner Studien in Zürich besuchte ich Vorlesungen, Laboratoriumsübungen und Praktika bei den Herren Prof. Karrer, Henri, Meyer, Gränacher, Treadwell, Waser, Ratnowsky, Nägeli, Bär, Fleiner; in Heidelberg bei den Herren Prof. Trautz, Freudenberg, Hieber, Schmidt; in Basel bei den Herren Prof. Dr. Bernoulli, Fichter, Ritschl, Bauer, Ruggli, Schmid, Bürki. Allen diesen Herren spreche ich meinen besten Dank aus.